

# Production of easily-soluble particulate detergent without need for costly drying step - using pre-mix containing no free water but containing meltable, water-soluble polyfunctional binder

Patent Number : **DE19638599**

International patents classification : C11D-017/06 C11D-011/00 C11D-017/00

## • Abstract :

DE19638599 A Production of particulate detergents or cleaning agents (or their precursors) of bulk density above 600g/l is by (a) making a pre-mix containing (i) components solid at room temperature and 1 bar and having a melting or softening point of 45 deg. C or higher together with (ii) up to 10 wt.% nonionic surfactant which is liquid at 45 deg. C/1 bar; and (b) compressing at least 45 deg. C to give a powder which can be further processed. The characteristic features are that (1) the pre-mix is anhydrous and (2) there is in the pre-mix a material which is solid at 1 bar and below 45 deg. C but which melts at the stage (b) conditions to act as a polyfunctional, water-soluble binder as well as a processing lubricant but disintegrates when the detergent or cleaning agent is put into water. Also claimed are such detergents or cleaning agents, their dissolution properties being dependent on those of the individual components.

ADVANTAGE - The process avoids the need for a costly drying step and gives pearl-shaped products having improved disintegrating properties on dissolving in water. The product may be in honeycomb form containing solids or in a granulated or extruded form. (Dwg.0/0)

## • Publication data :

Patent Family : DE19638599 A1 19980326 DW1998-18 C11D-017/06 20p \* AP: 1996DE-1038599 19960920

**WO9812299** A1 19980326 DW1998-19 C11D-017/06  
Ger 63p AP: 1997WO-EP04975 19970911 DSNW: CN CZ HU JP KR PL RO RU SK TR UA US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE  
WO9913045 A1 19990318 DW1999-18 C11D-017/06 Ger # AP: 1997WO-EP05945 19971028 DSNW: CN JP KR US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE  
WO9913046 A1 19990318 DW1999-18 C11D-017/06 Ger # AP: 1998WO-EP05548 19980902 DSNW: CN JP KR RU US DSRW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE  
EP-931137 A1 19990728 DW1999-34 C11D-017/06 Ger FD: Based on WO9812299 AP: 1997EP-0942019 19970911; 1997WO-EP04975 19970911 DSR: AT BE DE ES FR GB IT NL SK9900352 A3 19990712 DW1999-39 C11D-017/06 AP: 1997WO-EP04975 19970911; 1999SK-0000352 19970911 CZ9900977 A3 19990915 DW1999-45 C11D-017/06 FD: Based on WO9812299 AP: 1997WO-EP04975 19970911; 1999CZ-0000977 19970911  
CN1230984 A 19991006 DW2000-06 C11D-017/06 AP: 1997CN-0198057 19970911  
EP1012221 A1 20000628 DW2000-35 C11D-017/06 Ger # FD: Based on WO9913045 AP: 1997EP-0913181 19971028; 1997WO-EP05945 19971028 DSR: AT BE DE ES FR GB IT NL  
EP1015550 A1 20000705 DW2000-35 C11D-017/06 Ger # FD: Based on WO9913046 AP: 1998EP-0947499 19980902; 1998WO-EP05548 19980902 DSR: AT BE DE ES FR GB IT NL  
JP2001500557 W 20010116 DW2001-07 C11D-017/06 56p FD: Based on WO9812299 AP: 1997WO-EP04975 19970911; 1998JP-0514259 19970911  
CN1276006 A 20001206 DW2001-18 C11D-017/06 # AP: 1997CN-0182399 19971028  
CN1275160 A 20001129 DW2001-21 C11D-017/06 # AP: 1998CN-0810071 19980902  
KR2001023917 A 20010326 DW2001-61 C11D-017/06 # AP: 2000KR-0702612 20000311  
KR2001023926 A 20010326 DW2001-61 C11D-017/06 # AP: 2000KR-0702623 20000311  
KR2001029500 A 20010406 DW2001-62 C11D-017/06 AP: 1999KR-0702069 19990311  
JP2001515956 W 20010925 DW2001-70 C11D-017/06 54p # FD: Based on WO9913046 AP: 1998WO-EP05548 19980902; 2000JP-0510836 19980902  
JP2001515955 W 20010925 DW2001-70 C11D-017/06 51p # FD: Based on WO9913045 AP: 1997WO-EP05945 19971028; 2000JP-0510835 19971028  
Priority n° : 1996DE-1038599 19960920; 1997WO-EP05945 19971028; 1998WO-EP05548 19980902; 1997EP-0913181 19971028; 1998EP-0947499 19980902; 1997CN-0182399 19971028; 1998CN-0810071 19980902; 2000KR-0702612 20000311; 2000KR-0702623 20000311; 2000JP-0510835 19971028; 2000JP-0510836 19980902

Covered countries : 30

## • Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA


Inventor(s) : JUNG D; KUEHNE N; LARSON B; PAATZ K; RAEHSE W; SANDKUEHLER P



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---



 Publications count : 18

• Accession codes :

Accession N° : 1998-194398 [18]

Sec. Acc. n° CPI : C1998-062256

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A12-W12A A12-  
W12B D11-A03A1

Derwent Classes : A97 D25

• Update codes :

Basic update code :1998-18

Equiv. update code :1998-19; 1999-18;  
1999-34; 1999-39; 1999-45; 2000-06; 2000-  
35; 2001-07; 2001-18; 2001-21; 2001-61;  
2001-62; 2001-70



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C11D 17/06, 11/00, 17/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/12299
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	26. März 1998 (26.03.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04975	(81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, HU, JP, KR, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).		
(22) Internationales Anmeldedatum: 11. September 1997 (11.09.97)			
(30) Prioritätsdaten: 196 38 599.7 20. September 1996 (20.09.96) DE	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>		
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÄHSE, Wilfried [DE/DE]; Bahlenstrasse 168, D-40589 Düsseldorf (DE). KÜHNE, Norbert [DE/DE]; Dürerstrasse 63, D-42781 Haan (DE). JUNG, Dieter [DE/DE]; Am Eichelkamp 199, D-40723 Hilden (DE). SANDKÜHLER, Peter [DE/DE]; Zum Lerchenfeld 9, D-41812 Erkelenz (DE). LARSON, Bemd [DE/DE]; In Tenholt 64, D-41812 Erkelenz (DE). PAATZ, Kathleen [DE/DE]; Am Broichgraben 8, D-40589 Düsseldorf (DE).			
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING A PARTICULATE WASHING OR CLEANING AGENT			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES TEILCHENFÖRMIGEN WASCH- ODER REINIGUNGSMITTELS			
(57) Abstract			
<p>The invention aims at providing particulate washing or cleaning agents, compounds or raw materials with apparent densities above 600 g/l for the latter which even with a reduced surface, in particular with a spherical shape disintegrate better when they are dissolved in an aqueous bath. Moreover, the particulate washing or cleaning agents, compounds or treated raw materials should be produced by joining washing or cleaning agent compounds and/or raw materials, at the same time as or after they are shaped. For that purpose, at first an essentially anhydrous premixture is produced, containing individual raw materials and/or compounds which are solid under standard conditions and have a melting or softening point not below 45 °C, as well as up to 10 wt % optional non-ionic surfactants which are liquid at temperatures below 45 °C and under 1 bar pressure. The mixture is granulated by applying compacting forces at temperatures of at least 45 °C, then further processed or conditioned; the premixture contains at least one raw material or compound which is solid under 1 bar pressure and at temperatures below 45 °C, but which melts under processing conditions, forming a molten mass which acts as a polyfunctional, water-soluble binder which serves as a lubricant during the production of the washing and cleaning agent and as an adhesive for the solid washing or cleaning agent compounds or raw materials, but which has a disintegrating effect when the washing or cleaning agent is dissolved again in an aqueous bath.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Es sollten teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. Compounds oder Rohstoffe hierfür mit Schüttdichten oberhalb 600 g/l bereitgestellt werden, welche selbst bei verringerter Oberfläche, insbesondere bei Kugelform eine verbesserte Desintegration bei der Auflösung in der wässrigen Flotte aufweisen. Dabei sollten die teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. Compounds oder behandelten Rohstoffe hierfür durch Zusammenfügen von Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffen unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung hergestellt werden. Dies wurde dadurch erreicht, daß ein im wesentlichen wasserfreies Vorgemisch hergestellt wurde, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds enthält, die unter Standardbedingungen als Feststoff vorliegen und einen Schmelz bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45 °C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45 °C und einem Druck von 1 Bar flüssige nichtionische Tenside enthält, und durch Verdichtungskräfte bei Temperaturen von mindestens 45 °C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wurde, wobei im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound, der bei einem Druck von 1 Bar und Temperaturen unter 45 °C in fester Form, unter Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorlag, welche als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder diente, der bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds bzw. -rohstoffe ausübte, bei der Wiederauflösung des Mittels in der wässrigen Flotte hingegen desintegrierend wirkte.</p>			



### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		



### Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittels

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schnelllöslichen, verdichteten teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln bzw. Compounds oder behandelten Rohstoffen hierfür sowie derartig hergestellte Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. Compounds oder behandelten Rohstoffe hierfür, welche aus der Sicht des Verbrauchers eine signifikant bessere Qualität aufweisen.

Teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l gehören bereits seit geraumer Zeit zum Stand der Technik. In den letzten Jahren ging mit der Erhöhung des Schüttgewichts auch eine Konzentration der wasch- und reinigungsaktiven Inhaltsstoffe einher, so daß der Verbraucher nicht nur weniger Volumen, sondern auch weniger Masse pro Wasch- oder Reinigungsvorgang dosieren mußte. Die Erhöhung des Schüttgewichts und insbesondere noch einmal die höhere Konzentration der Mittel an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen wurde im allgemeinen erkaufte durch eine aus der Sicht der Verbraucher subjektiv schlechtere Löslichkeit, da langsamere Lösegeschwindigkeit des angewendeten Mittels. Diese unerwünschte Löseverzögerung wird unter anderem dadurch ausgelöst, daß eine Reihe praxisüblicher anionischer und nichtionischer Tenside und vor allem entsprechender Tensidmischungen bei der Auflösung in Wasser zur Ausbildung von Gelphasen neigen. Derartige Vergelungen können bereits bei Tensidgehalten von 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, also bei durchaus in Wasch- oder Reinigungsmitteln üblichen Tensidmengen auftreten. Die Neigung zur Ausbildung von Gelen nimmt erfahrungsgemäß auch mit der immer kompakter werdenden Kornstruktur der Teilchen zu.

Die EP-B-0 486 592 beschreibt granulare beziehungsweise extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l, die anionische und/oder nichtionische Tenside in Mengen von mindestens 15 Gew.-% und bis zu etwa 35 Gew.-% enthalten. Sie werden nach einem Verfahren hergestellt, bei dem ein festes, rieselfähiges Vorgemisch, welches ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel aus vorzugsweise wäßrigen Tensidpasten und/oder wäßrigen Polymerlösungen enthält, bei hohen Drucken zwischen



25 und 200 bar strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels in einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten und verrundet wird. Das Vorgemisch besteht wenigstens anteilsweise aus festen Inhaltsstoffen, denen gegebenenfalls flüssige Inhaltsstoffe wie bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside zugemischt sind. Wie oben gesagt werden als Plastifizier- und/oder Gleitmittel in bevorzugten Ausführungsformen wäßrige Zubereitungen eingesetzt. Es kommen jedoch auch vergleichsweise hochsiedende organische Flüssigkeiten, gegebenenfalls wiederum in Abmischung mit Wasser, in Frage. Das Patent offenbart aber keine einzuhaltenden Verfahrensbedingungen für den Fall einer wasserfreien Extrusion. Die hergestellten Extrudate können entweder bereits als Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt oder aber nachträglich mit anderen Granulaten oder Pulverkomponenten zu fertigen Wasch- oder Reinigungsmitteln aufbereitet werden. Durch die hohe Kompaktheit des Kornes und die relativ hohen Tensidgehalte, aber auch durch die vom Verbraucher gewünschte Kugel- oder Perlenform, welche gegenüber herkömmlichen Granulaten eine wesentlich kleinere Oberfläche aufweisen, kann es in Abhängigkeit von den gewählten Tensidkombinationen zu den obenerwähnten Schwierigkeiten kommen.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/15180 ist bekannt, daß die Lösegeschwindigkeit derartiger extrudierter Mittel dadurch verbessert werden kann, daß in dem festen Vorgemisch kurzkettige Alkylsulfate, insbesondere C<sub>8</sub>- bis maximal C<sub>16</sub>-Alkylsulfat eingesetzt werden, die auf eine bestimmte Art und Weise in das Vorgemisch eingebracht werden. Diese Maßnahme reicht jedoch nicht in allen Fällen aus, um die Lösegeschwindigkeiten des gesamten Mittels in dem gewünschten Maße zu erhöhen.

Die deutsche Patentanmeldung DE 195 19 139.0 schlägt zur Lösung des Konflikts zwischen hohem Verdichtungsgrad des einzelnen Kornes, insbesondere des Extrudats, auf der einen Seite und der gleichwohl geforderten raschen und insbesondere vergelungsfreien Wiederauflösbarkeit des fertigen Wasch- oder Reinigungsmittels in wäßrigen Flotten vor, teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel mit einem Schüttgewicht oberhalb 600 g/l, welche anionische und/oder nichtionische Tenside in Mengen von mindestens 15 Gew.-% enthalten, darauf zu gestalten, daß mindestens zwei verschiedene granulare Komponenten eingesetzt werden, von denen mindestens eine extrudiert und mindestens eine nicht extrudiert ist, wobei der Tensidgehalt der extrudierten



Komponente einschließlich der Seifen maximal 15 Gew.-%, bezogen auf die jeweilig extrudierte Komponente, b tragen soll. Weitere Tensidbestandteile des fertigen Wasch- oder Reinigungsmittels werden durch eine oder mehrere nicht-extrudierte Komponente(n) in das Mittel eingebracht. Dieses Verfahren löst zwar das Problem der Vergelung hochverdichteter und hochtensidhaltiger Wasch- oder Reinigungsmittel bei der Anwendung in einer wäßrigen Flotte, es beinhaltet jedoch auch eine Reihe neuer Probleme. Es können Entmischungsvorgänge und dementsprechend Schwankungen in der Reproduzierbarkeit des angestrebten Wasch- oder Reinigungsergebnisses auftreten. Außerdem ist der extrudierte Anteil der Mittel nicht nur von hoher Dichte, die aufgetrockneten Extrudate sind gleichzeitig auch vergleichsweise hart. Unter den Bedingungen von Transport, Lagerung und Einsatz kann der vergleichsweise weichere Granulatanteil damit mechanischen Kräften ausgesetzt sein, die anteilsweise zu seiner Verkleinerung und damit zur Bildung von Staub- und Feinanteilen durch Abrieb führen.

Herkömmliche Verfahren arbeiten im allgemeinen sowohl mit festen als auch bei Raumtemperatur flüssigen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln; auch wäßrige Lösungen und/oder Dispersionen werden als Granulierhilfsmittel oder wie im Falle der EP-B-0 486 592 als Plastifizier- und/oder Gleitmittel im breiten Umfang eingesetzt. Derartige Verfahrensweisen besitzen das Risiko, daß bereits während der Herstellung der Wasch- oder Reinigungsmittel gelartige Strukturen entstehen, die zur Löseverzögerung bei der Wiederauflösung in der wäßrigen Flotte beitragen. Außerdem besitzen insbesondere die Verfahren, in denen Wasser, wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen als Granulierhilfsmittel eingesetzt werden, den Nachteil, daß in den meisten Fällen eine energetisch ungünstige Trocknung nachgeschaltet werden muß, um ein rieselfähiges bzw. lagerstabiles Endprodukt zu erhalten, und außerdem die häufig recht groben erhaltenen Agglomerate zerkleinert und/oder gesiebt werden müssen (siehe auch „Size Enlargement by Agglomeration“, W. Pietsch, John Wiley & Sons, 1990, Seite 180). Ein weiterer Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß es durch das Anlösen fester und wasserlöslicher Bestandteile insbesondere unter dem Druckeinfluß während der Extrusion zu Partikelvergrößerungen sowie zu Kristallisationen kommen kann, welche sich im allgemeinen wiederum nachteilig auf das Löseverhalten der fertigen Mittel auswirken.



Ein Methode zur Herstellung von schweren Granulaten unter Zuhilfenahme eines wäßrigen Granulierhilfsmittels stellt die zweistufige Granulierung dar, wobei zunächst in einem üblichen Mischer/Granulator noch plastische Primäragglomerate erzeugt werden, welche anschließend in Apparaten wie einem Verrunder, Rotocoater, Marumerizer etc. mit flüssigem Bindemittel und/oder Staub nachträglich behandelt und üblicherweise anschließend getrocknet werden. Die Granulation und gleichzeitige Verrundung kann beispielsweise in Wirbelschichtgranulatoren, welche eine rotierende Scheibe beinhalten, durchgeführt werden. Dabei werden feste Ausgangsmaterialien zunächst in der Wirbelschicht fluidisiert und dann mit flüssigem Bindemittel, das über tangential ausgerichtete Düsen in das Wirbelbett eingegeben wird, agglomeriert („Size Enlargement by Agglomeration“, W. Pietsch, John Wiley&Sons, 1990, Seiten 450 bis 451). Im Prinzip kann diese Methode auch für nicht-wäßrige Verfahren angewandt werden (Schmelzcoating-Verfahren), wobei dann aber der Vorteil der Apparatur, eine gleichzeitig Trocknung bewirken zu können, nicht ausgenutzt wird.

In der Fachliteratur („Size Enlargement by Agglomeration“, W. Pietsch, John Wiley&Sons, 1990, Seiten 440 bis 441) sind nur zwei Methoden zur Granulierung unter hohem Druck bekannt, welche vollkommen wasserfrei durchgeführt werden können. Es handelt sich dabei um Tablettierungen in Tablettenpressen und um Walzenkompaktierungen, wobei im letztgenannten Verfahren üblicherweise Schülpen erzeugt werden, die nachträglich zu granularen, aber unregelmäßig geformten Produkten gebrochen werden. Aus diesem Grund werden in einigen Systemen sogenannte Prebreaker eingesetzt, um bereits das Ausgangsprodukt für den eigentlichen Granulations- bzw. Mahlschritt von der Form her einheitlicher zu gestalten. Anschließend können unerwünschte Fein- und/oder Grobkornanteile der so hergestellten Granulate abgeseibt und gegebenenfalls recycelt werden.

---

Die internationale Patentanmeldung WO-A-93/02176 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- oder Reinigungsmitteln mit hohen Schüttgewichten durch Zusammenfügen fester und flüssiger Wasch- oder Reinigungsmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung, wobei als feste Bestandteile beispielsweise Aniontenside und Buildersubstanzen und als flüssige Bestandteile Niotenside eingesetzt werden, wobei letztere in einem innigen Gemisch mit inem



Strukturbrecher wie Poly-ethylenglykol oder Polypropylenglykol oder ethoxylierte  $C_8$ - $C_{18}$ -Fettalkohole mit 20 bis 45 EO bereitgestellt wurden. Als flüssige nichtionische Tenside werden ethoxylierte lineare oder in 2-Stellung methylverzweigte Alkohole bevorzugt, die 8 bis 20 Kohlenstoffatome in der Kohlenstoffkette und im Durchschnitt 1 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol aufweisen. Neben den obengenannten Strukturbrechern wird auch Wasser als prinzipiell geeigneter Strukturbrecher beschrieben, dessen Einsatz aber weniger bevorzugt ist, da die Mittel während der Lagerung aufgrund der inneren Trocknung der Mittel an Wasser verarmen können und damit der erwünschte Effekt der verbesserten Lösegeschwindigkeit durch Einsatz eines Strukturbrechers nicht mehr oder nicht mehr im vollen Umfang zum Tragen käme. Gemäß der Lehre dieser internationalen Patentanmeldung können die Mischungen aus Niotensiden und Strukturbrechern, welche entweder als Lösung oder als Dispersion vorliegen, in allen bekannten Granuliertverfahren eingesetzt werden, in denen separat hergestellte Compounds und/oder Rohstoffe zum Einsatz kommen. Auch der Einsatz in einem Extrusionsverfahren gemäß der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/02047 (bzw. des europäischen Patents EP-B-0 486 592) ist möglich und sogar bevorzugt. Dementsprechend wird auch der Einsatz von wäßrigen Lösungen, Pasten oder wäßrigen Dispersionen nahegelegt, wobei das Wasser wie oben gesagt nicht als Strukturbrecher eingesetzt wird und üblicherweise im Anschluß an die Extrusion weggetrocknet wird. Eine Extrusion ohne Zugabe von Wasser wird nicht explizit nahegelegt; selbst im Beispielteil erfolgt zusätzlich und separat zu dem Niotensid-Strukturbrecher-Gemisch die Zugabe von wäßrigen Lösungen; vor allem nennt aber dieses Dokument auch keine Verfahrensbedingungen, unter denen eine wasserfreie Extrusion durchgeführt werden kann.

Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 337 330 beschreibt ein Verfahren zur Erhöhung des Schüttgewichts eines sprühtrockneten Waschmittels durch Granulierung in einem Mischer unter Zugabe von nichtionischen Verbindungen. Zu diesen zählen ethoxylierte und/oder propoxylierte nichtionische Tenside wie primäre oder sekundäre Alkohole mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und 2 bis 20 Mol Alkylenoxid pro Mol Alkohol, wobei insbesondere nichtionische Tenside mit 2 bis 6 EO und HLB-Werten von 11 oder weniger im Mischer zugesetzt werden. Auch Ethylenglykole und Propylenglykole können als nichtionische Verbindungen eingesetzt werden.



In der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 711 828 wird ein Verfahren zur Herstellung von Tabletten beschrieben, wobei ein umhülltes teilchenförmiges Produkt verpreßt wird. Die Umhüllungssubstanz ist ein wasserlösliches Binde- oder Desintegrationsmittel mit Schmelztemperaturen zwischen 35 und 90 °C. Als wesentliches Merkmal wird hier jedoch angegeben, daß die Kompaktierung/Tablettierung bei Temperaturen durchgeführt werden soll, die mindestens bei 28 °C, auf jeden Fall aber unterhalb der Schmelztemperatur des Bindemittels liegen.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-96/10071 ist ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten mit Schüttgewichten von mindestens 650 g/l und Tensidgehalten von mindestens 40 Gew.-% bekannt, wobei das Granulativverfahren in einem Schritt in einem Mischer mit hoher Scherrate bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 60 °C durchgeführt wird. Als feste Einsatzstoffe dienen Partikel mit einer Teilchengröße zwischen 0,1 und 500 µm, wobei mindestens 15 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße oberhalb von 50 µm aufweisen sollen, aber genügend kleine, feine Teilchen vorhanden sind, so daß eine besonders hohe Oberfläche des festen Einsatzmaterials resultiert. Als Bindemittel dienen Tensidmischungen aus Aniontensiden und Niotensiden in Gewichtsverhältnissen von 2:8 bis 8:2, welche bis zu 20 Gew.-% an Wasser aufweisen können. Als nichtionische Tenside werden primäre C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole mit 3 bis 7 EO angegeben. Besonders vorteilhaft sind im Rahmen des angegebenen Verfahrens Tensidmischungen, welche bis zu 20 Gew.-% Wasser enthalten, da hierdurch die Viskosität der Mischung erhöht und der Prozeß besser kontrollierbar wird. Zusätzlich kann die Tensidmischung auch Polyethylenglykole enthalten.

In der US-amerikanischen Patentschrift US 5,108,646 wird die Herstellung von Builderagglomeraten beschrieben, wobei 50 bis 75 Gew.-Teile Aluminosilikate oder kristalline Schichtsilikate mit 20 bis 35 Gew.-Teilen eines Bindemittels agglomeriert werden. Geeignete Bindemittel sind vor allem hochviskose Aniontensidpasten, welche zwischen 0 und 90 Gew.-% Wasser enthalten können. Aber auch Polymere wie Polyethylenglykole mit Molekulargewichten zwischen 1000 und 20000 kommen in Betracht, ebenso wie Mischungen aus diesen und üblichen nichtionischen Tensiden wie C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoholen mit 4 bis 8 EO, solange der Schmelzbereich nicht unter 35 °C bzw. unter 45 °C beginnt. Die Agglomerierung findet in einem sogenannten Intensivmischer mit einem ganz bestimmten,



- 7 -

relativ hohen Energieeintrag statt. Bei Energieeinträgen oberhalb der angegebenen Werte tritt eine Überagglomeration bis hin zu einer teigförmigen Masse ein, bei geringeren Energieeinträgen werden nur feinteilige Pulver oder sehr leichte Agglomerate mit einem unerwünscht breiten Kornspektrum erhalten.

Demgegenüber bestand die Aufgabe der Erfindung darin, teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. Compounds oder behandelte Rohstoffe hierfür herzustellen, welche selbst bei verringerter Oberfläche, insbesondere bei einer Kugelform (Perlenform) eine verbesserte Desintegration bei der Auflösung in der wäßrigen Flotte aufweisen. Außerdem sollte das Verfahren ökonomisch günstig sein und auf kostspielige Trocknungsschritte verzichten können.

Gegenstand der Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln bzw. Compounds oder behandelten Rohstoffen hierfür mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l durch Zusammenfügen von Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffen unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung, wobei zunächst ein Vorgemisch hergestellt, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45 °C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthält, und unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45 °C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird. Dabei greifen die Maßgaben, daß

- das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und
- im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds bzw. -rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in



wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt.

Dabei ist im Rahmen dieser Erfindung unter „im wesentlichen wasserfrei“ ein Zustand zu verstehen, bei dem der Gehalt an flüssigem, d.h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, liegt. Wasser kann dementsprechend im wesentlichen nur in chemisch und/oder physikalisch gebundener Form bzw. als Bestandteil der bei Temperaturen unterhalb 45 °C bei einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegenden Rohstoffe bzw. Compounds, aber nicht als Flüssigkeit, Lösung oder Dispersion in das Verfahren zur Herstellung des Vorgemisches eingebracht werden. Vorteilhafterweise weist das Vorgemisch insgesamt einen Wassergehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% auf, wobei dieses Wasser also nicht in flüssiger freier Form, sondern chemisch und/oder physikalisch gebunden vorliegt, und es insbesondere bevorzugt ist, daß der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder an Silikaten gebundenem Wasser im festen Vorgemisch nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7 Gew.-% und unter besonderer Bevorzugung maximal 2 bis 5 Gew.-% beträgt.

Unter teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln werden im Rahmen der Erfindung vorzugsweise solche verstanden, die keine staubförmigen Anteile und insbesondere keine Teilchengrößen unterhalb von 200 µm aufweisen. Insbesondere sind derartige Teilchengrößenverteilungen bevorzugt, welche zu mindestens 90 Gew.-% Teilchen mit einem Durchmesser von mindestens 400 µm aufweisen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittel, Compounds oder behandelten Rohstoffe zu mindestens 70 Gew.-%, vorteilhafterweise zu mindestens 80 Gew.-% und mit besonderer Bevorzugung darüber bis hin zu 100 Gew.-% aus kugelförmigen (perlenförmigen) Teilchen mit einer Teilchengrößenverteilung, welche mindestens 80 Gew.-% Teilchen zwischen 0,8 und 2,0 mm aufweist.

Unter Wasch- oder Reinigungsmitteln werden derartige Kompositionen verstanden, die zum Waschen oder Reinigen eingesetzt werden können, ohne daß üblicherweise weitere Inhaltsstoffe zugemischt werden müssen. Ein Compound hingegen besteht aus mindestens 2 üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten



- 9 -

Bestandteil n; Compounds werden normalerweise aber nur in Mischung mit anderen Bestandteil n, vorzugsweise zusammen mit anderen Compounds eingesetzt. Ein behandelter Rohstoff ist im Rahmen dieser Erfindung ein relativ feinteiliger Rohstoff, der durch das erfindungsgemäße Verfahren in ein gröberes Teilchen überführt wurde. Strenggenommen ist ein behandelter Rohstoff im Rahmen der Erfindung ein Compound, wenn das Behandlungsmittel ein üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzter Inhaltsstoff ist.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Inhaltsstoffe können - mit Ausnahme der gegebenenfalls vorhandenen bei Temperaturen unterhalb von 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssigen nichtionischen Tenside - separat hergestellte Compounds, aber auch Rohstoffe sein, welche pulverförmig oder partikulär (feinteilig bis grob), auf jeden Fall aber bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in fester Form vorliegen. Als partikuläre Teilchen können beispielsweise durch Sprühtrocknung hergestellte Beads oder (Wirbelschicht-) Granulate etc. eingesetzt werden. Die Zusammensetzung der Compounds an sich ist unwesentlich für die Erfindung mit der Ausnahme des Wassergehalts, der so bemessen sein muß, daß das Vorgemisch wie oben definiert im wesentlichen wasserfrei ist und vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% an Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser enthält. In einer bevorzugten Ausführungsform werden dabei übertrocknete Compounds in dem Vorgemisch eingesetzt. Derartige Compounds können beispielsweise durch Sprühtrocknung erhalten werden, wobei die Temperatursteuerung so geregelt ist, daß die Turmaustrittstemperaturen oberhalb von 100 °C, beispielsweise bei 110 °C oder darüber liegen. Ebenso ist es möglich, daß im Vorgemisch feste Compounds eingesetzt werden, die als Träger von Flüssigkeiten, beispielsweise flüssigen nichtionischen Tensiden oder Silikonöl und/oder Paraffinen, dienen. Diese Compounds können Wasser in dem oben angegebenen Rahmen enthalten, wobei die Compounds rieselfähig sind und auch bei höheren Temperaturen von mindestens 45 °C rieselfähig bzw. zumindest förderbar bleiben. Insbesondere ist es aber bevorzugt, daß im Vorgemisch Compounds mit maximal 10 Gew.-% und unter besonderer Bevorzugung mit maximal 7 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Vorgemisch, eingesetzt werden. Freies Wasser, also Wasser, das nicht in irgendeiner Form an einen Feststoff gebunden ist und daher „in flüssiger Form“ vorliegt, ist vorzugsweise gar nicht im Vorgemisch enthalten, da bereits sehr geringe Mengen,



- 10 -

beispielsweise um 0,2 oder 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Vorgemisch, ausreichen, um das an sich wasserlösliche Bindemittel anzulösen. Dies hätte zur Folge, daß der Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt herabgesetzt und das Endprodukt sowohl an Rieselfähigkeit als auch an Schüttgewicht verlieren würde.

Überraschenderweise hat es sich erwiesen, daß es keineswegs gleichgültig ist, an welchen festen Rohstoff bzw. in welchem festen Compound das Wasser gebunden ist. So ist das Wasser, das an Buildersubstanzen wie Zeolith oder Silikate (Beschreibung der Substanzen siehe unten), insbesondere wenn das Wasser an Zeolith A, Zeolith P bzw. MAP und/oder Zeolith X gebunden ist, als weniger kritisch anzusehen. Hingegen ist es bevorzugt, daß Wasser, welches an andere feste Bestandteile als an die genannten Buildersubstanzen gebunden ist, vorzugsweise in Mengen von weniger als 3 Gew.-% im Vorgemisch enthalten ist. In einer Ausführungsform der Erfindung ist es daher bevorzugt, daß der Gehalt an gebundenem Wasser im Vorgemisch nicht mehr als 10 Gew.-% beträgt und/oder der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder an Silikaten gebundenem Wasser weniger als 7 Gew.-% und insbesondere maximal 2 bis 5 Gew.-% beträgt. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn das Vorgemisch gar kein Wasser enthält, das nicht an die Buildersubstanzen gebunden ist. Dies ist technisch jedoch nur schwer zu realisieren, da in der Regel durch die Rohstoffe und Compounds zumindest immer Spuren von Wasser eingeschleppt werden.

Der Gehalt der im Vorgemisch eingesetzten festen Compounds an bei Temperaturen unterhalb 45 °C nicht-wässrigen Flüssigkeiten beträgt vorzugsweise ebenfalls bzw. zusätzlich bis zu 10 Gew.-%, vorteilhafterweise bis zu 6 Gew.-%, wiederum bezogen auf das Vorgemisch. Insbesondere werden in dem Vorgemisch feste Compounds eingesetzt, welche übliche bei Temperaturen unterhalb von 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthalten, die nach allen bekannten Herstellungsarten - beispielsweise durch Sprühtrocknung, Granulierung oder Bedüsung von Trägerbeads - separat hergestellt wurden. Auf diese Weise können Vorgemische hergestellt werden, welche beispielsweise bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise darunter, insbesondere bis maximal 8 Gew.-% und beispielsweise zwischen 1 und 5 Gew.-% an nichtionischen Tensiden, bezogen auf das fertige Mittel, zulassen.



- 11 -

Compounds, welche Wasser in der oben angegebenen Form enthalten und/oder als Träger für Flüssigkeiten, insbesondere für bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside dienen, also diese bei Raumtemperatur flüssigen Inhaltsstoffe enthalten und erfindungsgemäß eingesetzt werden können, weisen auf keinen Fall einen Erweichungspunkt unterhalb 45 °C auf. Ebenso weisen die separat eingesetzten Einzelrohstoffe einen Schmelzpunkt von wenigstens 45 °C auf. Vorzugsweise liegt der Schmelzpunkt bzw. der Erweichungspunkt aller im Vorgemisch eingesetzten Einzelrohstoffe und Compounds oberhalb von 45 °C und vorteilhafterweise bei mindestens 50 °C.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 85 Gew.-% und mit besonderer Bevorzugung mindestens 90 Gew.-% der im Vorgemisch eingesetzten Compounds und Einzelrohstoffe einen wesentlich höheren Erweichungspunkt bzw. Schmelzpunkt auf als die Temperaturen, die unter den Verfahrensbedingungen erreicht werden. In der Praxis werden die Verfahrenstemperaturen schon allein aus ökonomischen Gründen nicht oberhalb von 150 °C, vorzugsweise nicht oberhalb von 120 °C liegen. Somit werden mindestens 80 Gew.-% der eingesetzten Compounds und Einzelrohstoffe einen Erweichungspunkt bzw. Schmelzpunkt oberhalb von 150 °C aufweisen. In der Regel liegt der Erweichungspunkt oder der Schmelzpunkt sogar weit oberhalb dieser Temperatur. Falls Inhaltsstoffe eingesetzt werden, die sich unter Temperatureinfluß zersetzen, beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat oder Percarbonat, so liegt die Zersetzungstemperatur dieser Inhaltsstoffe bei einem Druck von 1 bar und insbesondere bei höheren Drucken, die in den erfindungsgemäßen und bevorzugten Extrusionsverfahren vorliegen, ebenfalls signifikant oberhalb von 45 °C.

Das Vorgemisch kann zusätzlich zu den festen Bestandteilen bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unterhalb von 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside, insbesondere die üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten alkoxylierten Alkohole, wie Fettalkohole oder Oxoalkohole mit einer C-Kettenlänge zwischen 8 und 20 und insbesondere durchschnittlich 3 bis 7 Ethylenoxideinheiten pro Mol Alkohol (genauere Beschreibung siehe unten). Die Zugabe der flüssigen nichtionischen Tenside kann in den Mengen erfolgen, die noch sich stellen, daß das Vorgemisch in rieselfähiger



Form vorliegt. Falls derartige flüssige Niotenside in das Vorgemisch eingebracht werden, so ist es bevorzugt, daß flüssige Niotenside und das desintegrierend wirkende Bindemittel getrennt voneinander in das Verfahren eingebracht werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die flüssigen Niotenside in einem kontinuierlichen Produktionsverfahren insbesondere mittels Düsen auf den Pulverstrom aufgebracht und von letzterem aufgesaugt.

Das Vorgemisch enthält aber auch mindestens einen Rohstoff oder mindestens ein Compound, welcher oder welches als Bindemittel dient, zwar bei Raumtemperatur fest ist, während der Verdichtung unter den Verfahrensbedingungen aber flüssig in Form einer Schmelze vorliegt. Das Bindemittel selber kann einmal geschmolzen auf das Vorgemisch aufgedüst oder zu dem Vorgemisch zugetropft werden, zum anderen hat es sich aber auch als vorteilhaft erwiesen, das Bindemittel in fester Form als Pulver in das Vorgemisch einzubringen. Der Schmelzpunkt bzw. der Erweichungspunkt liegt bei einem Druck von 1 bar bei mindestens 45 °C und (insbesondere aus ökonomischen Gründen) vorzugsweise unterhalb von 200 °C, insbesondere bis maximal 150 °C. Wird der Binder in Form einer Schmelze in das Vorgemisch eingebracht, so beträgt die Temperatur in dem Schmelzgefäß ebenfalls mehr als 45 °C bis maximal etwa 200 °C, wobei die Temperatur in dem Schmelzgefäß die Schmelztemperatur bzw. die Temperatur des Erweichungspunkts des Bindemittels bzw. der Bindemittelmischung durchaus signifikant übersteigen kann.

Die Art des geeigneten Bindemittels und die Temperatur im Verfahrensschritt der Verdichtung sind voneinander abhängig. Da es sich als vorteilhaft erwiesen hat, wenn das Bindemittel im Verfahrensschritt der Verdichtung so homogen wie möglich in dem zu verdichtenden Gut verteilt ist, müssen in dem Verfahrensschritt der Verdichtung Temperaturen vorliegen, bei denen das Bindemittel zumindest erweicht, vorzugsweise aber vollständig und nicht nur partiell in aufgeschmolzener Form vorliegt. Wird also ein Bindemittel mit hohem Schmelzpunkt bzw. hohem Erweichungspunkt gewählt, so muß in dem Verfahrensschritt der Verdichtung eine Temperatur eingestellt werden, welche das Aufschmelzen des Bindemittels sicherstellt. Hinzu kommt, daß in Abhängigkeit von der gewünschten Zusammensetzung des Endprodukts auch temperatursensitive Rohstoffe verarbeitet werden sollen können. Hier wird die obere Temperaturgrenze durch die



Zersetzungstemperatur des sensitiven Rohstoffes gegeben, wobei es bevorzugt ist, signifikant unterhalb der Zersetzungstemperatur dieses Rohstoffes zu arbeiten. Hingegen ist die untere Grenze für den Schmelzpunkt bzw. den Erweichungspunkt deshalb von so hoher Bedeutung, da bei Schmelzpunkten bzw. Erweichungspunkten unterhalb von 45 °C in der Regel ein Endprodukt erhalten wird, das schon bei Raumtemperatur und leicht erhöhten Temperaturen um 30 °C, also bei sommerlichen Temperaturen und unter Lager- bzw. Transportbedingungen zum Verkleben neigt. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn wenige Grade, beispielsweise 2 bis 20 °C, oberhalb des Schmelzpunkts bzw. oberhalb des Erweichungspunkts gearbeitet wird.

Ohne sich auf diese Theorie beschränken zu wollen, ist die Anmelderin der Ansicht, daß durch die homogene Verteilung des Bindemittels innerhalb des Vorgemisches unter den Verfahrensbedingungen der Verdichtung die festen Compounds und die gegebenenfalls vorhandenen Einzelrohstoffe derart von dem Bindemittel umschlossen und anschließend miteinander verklebt werden, daß die fertiggestellten Endprodukte nahezu genau aus diesen vielen kleinen Einzelteilchen aufgebaut sind, welche durch das Bindemittel, das die Aufgabe einer vorzugsweisen dünnen Trennwand zwischen diesen Einzelteilchen übernimmt, zusammengehalten werden. In der idealisierten Form kann dabei von einer Waben-ähnlichen Struktur ausgegangen werden, wobei diese Waben mit Feststoffen (Compounds oder Einzelrohstoffen) gefüllt sind. Bei Kontakt mit Wasser, auch mit kaltem Wasser, also beispielsweise zu Beginn eines maschinellen Waschvorgangs, lösen sich bzw. zerfallen diese dünnen Trennwände nahezu augenblicklich; überraschenderweise ist dies auch dann der Fall, wenn das Bindemittel an sich bei Raumtemperatur, beispielsweise aufgrund einer Kristallstruktur, nicht schnell in Wasser löslich ist. Vorzugsweise werden jedoch derartige Bindemittel eingesetzt, welche sich in einem wie unten angegebenen Testverfahren in einer Konzentration von 8 g Bindemittel auf 1 l Wasser bei 30 °C innerhalb von 90 Sekunden nahezu vollständig lösen lassen.

Das oder die Bindemittel müssen also von der Art sein, daß die klebende Eigenschaft auch bei Temperaturen, welche signifikant oberhalb des Schmelzpunkts bzw. des Erweichungspunktes liegen, noch erhalten bleiben. Andererseits ist es auch wesentlich für die Wahl der Art und der Menge des oder der eingesetzten Bindemittel(s), daß zwar die bindenden Eigenschaften nach dem Wiederabkühlen innerhalb des Endprodukts nicht verlo-



rengehen, d r Zusammenhalt des Endprodukts somit gesichert ist, daß jedoch das Endprodukt s lber unter üblichen Lager- und Transportbedingungen nicht verklebt.

Im weiteren Verlauf der Beschreibung dieser Erfindung wird einfachheitshalber nur noch von einem oder dem Bindemittel die Rede sein. Dabei soll jedoch klargestellt sein, daß an sich immer auch der Einsatz von mehreren, verschiedenen Bindemitteln und Mischungen aus verschiedenen Bindemitteln möglich ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Bindemittel eingesetzt, daß bei Temperaturen bis maximal 130°C, vorzugsweise bis maximal 100 °C und insbesondere bis 90 °C bereits vollständig als Schmelze vorliegt. Das Bindemittel muß also je nach Verfahren und Verfahrensbedingungen ausgewählt werden oder die Verfahrensbedingungen, insbesondere die Verfahrenstemperatur, müssen - falls ein bestimmtes Bindemittel gewünscht wird - an das Bindemittel angepaßt werden.

Bevorzugte Bindemittel, die allein oder in Mischung mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können, sind Polyethylenglykole, 1,2-Polypropylenglykole sowie modifizierte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole. Zu den modifizierten Polyalkylenglykolen zählen insbesondere die Sulfate und/oder die Disulfate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 12000 und insbesondere zwischen 1000 und 4000. Eine weitere Gruppe besteht aus Mono- und/oder Disuccinaten der Polyalkylenglykole, welche wiederum relative Molekülmassen zwischen 600 und 6000, vorzugsweise zwischen 1000 und 4000 aufweisen. Für eine genauere Beschreibung der modifizierten Polyalkylenglykoether wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02176 verwiesen. Im Rahmen dieser Erfindung zählen zu Polyethylenglykolen solche Polymere, bei deren Herstellung neben Ethylenglykol ebenso C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Glykole sowie Glycerin und Mischungen aus diesen als Startmoleküle eingesetzt werden. Ferner werden auch ethoxylierte Derivate wie Trimethylol-propan mit 5 bis 30 EO umfaßt.

Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglykole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufw isen, wob i insbesondere lineare Polyethylenglykole bevorzugt sind.



Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen zwischen 2000 und 12000, vorteilhafterweise um 4000, wobei Polyethylenglykole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3500 und oberhalb 5000 insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 eingesetzt werden können und derartige Kombinationen vorteilhafterweise zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der Polyethylenglykole, Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 3500 und 5000 aufweisen. Als Bindemittel können jedoch auch Polyethylenglykole eingesetzt werden, welche an sich bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssigem Zustand vorliegen; hier ist vor allem von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 200, 400 und 600 die Rede. Allerdings sollten diese an sich flüssigen Polyethylenglykole nur in einer Mischung mit mindestens einem weiteren Bindemittel eingesetzt werden, wobei diese Mischung wieder den erfindungsgemäßen Anforderungen genügen muß, also einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt von mindestens oberhalb 45 °C aufweisen muß.

Zu den modifizierten Polyethylenglykolen gehören auch ein- oder mehrseitig endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, wobei die Endgruppen vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylketten, die linear oder verzweigt sein können, darstellen. Insbesondere weisen die Endgruppen die Alkylketten zwischen C<sub>1</sub> und C<sub>6</sub>, vor allem zwischen C<sub>1</sub> und C<sub>4</sub> auf, wobei auch Isopropyl- und Isobutyl- bzw. tert.-Butyl- durchaus mögliche Alternativen darstellen.

Einseitig endgruppenverschlossene Polyethylenglykolderivate können auch der Formel C<sub>x</sub>(EO)<sub>y</sub>(PO)<sub>z</sub> genügen, wobei C<sub>x</sub> eine Alkylkette mit einer C-Kettenlänge von 1 bis 20, y 50 bis 500 und z 0 bis 20 sein können. Für z=0 existieren Überschneidungen mit Verbindungen des vorangegangenen Absatzes.

Aber auch EO-PO-Polymere (x gleich 0) können als Bindemittel dienen.

Ebenso eignen sich als Bindemittel niedermolekulare Polyvinylpyrrolidone und Derivat von diesen mit relativen Molekülmassen bis maximal 30000. Bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30000, beispielsweise um 10000. Polyvinylpyrrolidone werden vorzugsweise nicht als alleinige Bindemittel, sondern in



Kombination mit anderen, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, eingesetzt.

Als geeignete weitere Bindemittel haben sich Rohstoffe erwiesen, welche als Rohstoffe an sich wasch- oder reinigungsaktive Eigenschaften aufweisen, also beispielsweise nichtionische Tenside mit Schmelzpunkten von mindestens 45 °C oder Mischungen aus nichtionischen Tensiden und anderen Bindemitteln. Zu den bevorzugten nichtionischen Tensiden gehören alkoxylierte Fett- oder Oxoalkohole, insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole. Dabei haben sich Alkoxylierungsgrade, insbesondere Ethoxylierungsgrade von durchschnittlich 18 bis 100 AO, insbesondere EO pro Mol Alkohol und Mischungen aus diesen als besonders vorteilhaft erwiesen. Vor allem Fettalkohole mit durchschnittlich 18 bis 35 EO, insbesondere mit durchschnittlich 20 bis 25 EO, zeigen vorteilhafte Bindereigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung. Gegebenenfalls können in Bindemittelmischungen auch ethoxylierte Alkohole mit durchschnittlich weniger EO-Einheiten pro Mol Alkohol enthalten sein, beispielsweise Talgfettalkohol mit 14 EO. Allerdings ist es bevorzugt, diese relativ niedrig ethoxylierten Alkohole nur in Mischung mit höher ethoxylierten Alkoholen einzusetzen. Vorteilhafterweise beträgt der Gehalt der Bindemittel an diesen relativ niedrig ethoxylierten Alkoholen weniger als 50 Gew.-%, insbesondere weniger als 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Bindemittel. Vor allem üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte nichtionische Tenside wie C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit durchschnittlich 3 bis 7 EO, welche bei Raumtemperatur an sich flüssig vorliegen, sind vorzugsweise in den Bindemittelmischungen nur in den Mengen vorhanden, daß dadurch weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 8 Gew.-% und vorteilhafterweise weniger als 2 Gew.-% dieser nichtionischen Tenside, jeweils bezogen auf das Verfahrensendprodukt, bereitgestellt werden. Wie bereits oben beschrieben ist es allerdings weniger bevorzugt, in den Bindemittelmischungen bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside einzusetzen. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform sind derartige nichtionische Tenside deshalb kein Bestandteil der Bindemittelmischung, da diese nicht nur den Erweichungspunkt der Mischung herabsetzen, sondern auch zur Klebrigkeit des Endprodukts beitragen können und außerdem durch ihre Neigung, beim Kontakt mit Wasser zu Vergelungen zu führen, auch dem Erfordernis der schnellen Auflösung des Bindemittels/der Trennwand im Endprodukt häufig nicht im gewünschten Umfang



genügen. Ebenso ist es nicht bevorzugt, daß übliche in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte Aniontensid oder deren Vorstufen, die Aniontensidsäuren, in der Bindemittelmischung enthalten sind. C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole oder reiner C<sub>18</sub>-Fettalkohol mit mehr als 50 EO, vorzugsweise mit etwa 80 EO, haben sich hingegen als hervorragend geeignete Bindemittel erwiesen, die allein oder in Kombination mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können.

Andere nichtionische Tenside, die als Bindemittel geeignet sind, stellen die nicht zu Vergelungen neigenden Fettsäuremethylesterethoxylate, insbesondere solche mit durchschnittlich 10 bis 25 EO dar (genauere Beschreibung dieser Stoffgruppe siehe unten). Besonders bevorzugte Vertreter dieser Stoffgruppe sind überwiegend auf C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren basierende Methylester, beispielsweise gehärteter Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder mit durchschnittlich 20 EO.

Eine weitere Substanzklasse, die als Bindemittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet ist, stellen ethoxylierte Fettsäuren mit 2 bis 100 EO dar, deren „Fettsäure“-Reste im Rahmen dieser Erfindung linear oder verzweigt sein können. Dabei sind vor allem derartige Ethoxylate bevorzugt, die eine eingeeengte Homologenverteilung (NRE) und/oder einen Schmelzpunkt oberhalb von 50 °C aufweisen. Derartige Fettsäureethoxylate können als alleiniges Bindemittel oder in Kombination mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden, während die nicht-ethoxylierten Natrium- und Kaliumseifen weniger bevorzugt sind und nur in Kombination mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden.

Ebenso sind aber auch Hydroxymischether, die gemäß der Lehre der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 754 667 (BASF) durch Ringöffnung von Epoxiden ungesättigter Fettsäureester erhalten werden können, als Bindemittel, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, den vorgenannten Fettsäuremethylesterethoxylaten oder den Fettsäureethoxylaten, geeignet.

Überraschenderweise haben sich auch wasserfreie gequollene Polymere, insbesondere Stärkedisphosphat/Glycerin, Polyvinylpyrrolidon/Glycerin und modifizierte Cellulose/Glycerin, beispielsweise Hydroxypropylcellulose/Glycerin, als hervorragend einsetzbare Bindemittel erwiesen. Hierbei sind 5 bis 20 Gew.-%ige „Lösungen“ der



- 18 -

Polymere in Glycerin, insbesondere etwa 10 G w.-%ige „Lösungen“, besonders vorteilhaft.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche überwiegend auf C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren basierende Methylester mit durchschnittlich 10 bis 25 EO, insbesondere gehärteten Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder durchschnittlich 20 EO, und einem C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und/oder Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 enthält.

Als besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung haben sich Bindemittel erwiesen, die entweder allein auf Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 oder auf einer Mischung aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate oder auf einer Mischung aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO, einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate und einem Polyethylenglykol, insbesondere mit einer relativen Molekülmasse um 4000, basieren. Dabei sind Mischungen von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse um 4000 mit den genannten Fettsäuremethylesterethoxylaten oder mit C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol mit 20 EO im Gewichtsverhältnis 1:1 oder darüber besonders bevorzugt.

---

Andere Rohstoffe wie Trimethylolpropylene etc (Handelsprodukte der Firma BASF, Bundesrepublik Deutschland) können zwar in Bindemittelmischungen, insbesondere in Mischung mit Polyethylenglykolen, enthalten sein; sie können jedoch nicht als alleiniges Bindemittel eingesetzt werden, da sie zwar eine bindende/klebende Funktion erfüllen, jedoch in desintegrierende Wirkung aufweisen.



- 19 -

Außer m können als weitere Bindemittel allein oder in Kombination mit anderen Bindemitteln auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Insbesondere sind solche Alkylglykoside geeignet, welche einen Erweichungsgrad oberhalb 80 °C und einen Schmelzpunkt oberhalb von 140 °C aufweisen. Ebenfalls geeignet sind hochkonzentrierte Compounds mit Gehalten von mindestens 70 Gew.-% Alkylglykosiden, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% Alkylglykosiden. Unter Einsatz hoher Scherkräfte kann die Schmelzagglomeration und insbesondere die Schmelzextrusion mit derartig hochkonzentrierten Compounds bereits bei Temperaturen durchgeführt werden, welche oberhalb des Erweichungspunkts, aber noch unterhalb der Schmelztemperatur liegen. Obwohl Alkylglykoside auch als alleiniger Binder eingesetzt werden können, ist es bevorzugt, Mischungen aus Alkylglykosiden und anderen Bindemitteln einzusetzen. Insbesondere sind hier Mischungen aus Polyethylenglykolen und Alkylglykosiden, vorteilhafterweise in Gewichtsverhältnissen von 25:1 bis 1:5 unter besonderer Bevorzugung von 10:1 bis 2:1.

Ebenfalls als Bindemittel, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen und/oder Alkylglykosiden, geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der  $R^2CO$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^3$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.





- 20 -

Vorzugsweis leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzier nden Zuckern mit 5 oder 6 Kohl nstoffatomen, insbesondere von der Glucos ab.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der  $\text{R}^3$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^4$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^5$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl-}$  oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Besonders bevorzugte Glucamide schmelzen bereits bei 95 bis 105 °C. Aber auch hier - wie bei den Alkylglykosiden - reichen im erfindungsgemäßen Verfahren normalerweise Arbeitstemperaturen aus, welche oberhalb der Erweichungstemperatur, aber unterhalb der Schmelztemperatur liegen.

Der Gehalt an Bindemittel bzw. Bindemitteln im Vorgemisch beträgt vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, aber weniger als 15 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-% unter besonderer B vorzugung von 3 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorg misch. Insbesondere die wasserfr i g quollenen Polymere werd n in Mengen unterhalb 10



- 21 -

Gew.-%, vorteilhafterweise in Mengen von 4 bis 8 Gew.-%, unter Bevorzugung von 5 bis 6 Gew.-%, eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Feststoffe zur Herstellung des festen und rieselfähigen Vorgemisches zunächst bei Raumtemperatur bis leicht erhöhten Temperaturen, die vorzugsweise unterhalb der Schmelztemperatur bzw. des Erweichungspunkts des Bindemittels liegen und insbesondere bei Temperaturen bis 35 °C in einer üblichen Misch- und/oder Granuliertvorrichtung miteinander vermischt. Zu diesen Feststoffen gehören auch solche, welche gemäß dem europäischen Patent EP-B-0 486 592 als Plastifizier- und/oder Gleitmittel dienen können. Hierzu zählen insbesondere Aniontenside wie Alkylbenzolsulfonate und/oder (Fett-)Alkylsulfate, aber auch Polymere wie polymere Polycarboxylate. Eine genauere Beschreibung der möglichen Aniontenside und Polymere erfolgt später in der Auflistung der möglichen Inhaltsstoffe. Die Funktion eines Gleitmittels kann zusätzlich auch von dem Bindemittel oder den Bindemitteln bzw. den Bindemittelmischungen wahrgenommen werden.

Die Bindemittel werden vorzugsweise als letzte Komponente zugemischt. Ihre Zugabe kann, wie oben bereits dargelegt, als Feststoff, also bei einer Verarbeitungstemperatur, die unterhalb ihres Schmelzpunktes bzw. ihres Erweichungspunkts liegt, oder als Schmelze erfolgen. Vorteilhafterweise wird aber die Zumischung unter derartigen Bedingungen durchgeführt, daß eine möglichst gleichmäßige, homogene Verteilung des Bindemittels in dem Feststoffgemisch erreicht wird. Bei sehr feinteiligen Bindemitteln kann dies bei Temperaturen unterhalb 40 °C, beispielsweise bei Temperaturen des Bindemittels zwischen 15 und 30 °C bewerkstelligt werden. Vorteilhafterweise weist das Bindemittel aber Temperaturen auf, bei denen es bereits in Form einer Schmelze, also oberhalb des Erweichungspunkts, insbesondere in Form einer vollständigen Schmelze, vorliegt. Bevorzugte Temperaturen der Schmelze liegen bei 60 bis 150 °C unter besonderer Bevorzugung des Temperaturbereichs von 80 bis 120 °C. Während des Mischvorgangs, der bei Raumtemperatur bis leicht erhöhter Temperatur, aber unterhalb des Erweichungspunkts bzw. des Schmelzpunkts des Bindemittels erfolgt, erstarrt die Schmelze nahezu augenblicklich, und das Vorgemisch liegt erfindungsgemäß in fester, rieselfähiger Form vor. Der Mischvorgang wird vorteilhafterweise auf jeden Fall solange



fortgesetzt, bis die Schmelze erstarrt ist und das Vorgemisch in fester, rieselfähiger Form vorliegt.

Das Zusammenfügen der Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung kann durch übliche Verfahren, in denen Verdichtungskräfte aufgewandt werden wie Granulieren, Kompaktieren, beispielsweise Walzenkompaktieren oder Extrudieren, oder Tablettieren, gegebenenfalls unter Zusatz üblicher Sprengmittel, und Pelletieren erfolgen. Dabei können als vorgefertigte Compounds im Vorgemisch auch sprühgetrocknete Granulate eingesetzt werden, die Erfindung ist darauf jedoch keineswegs beschränkt. Vielmehr bietet sich das erfindungsgemäße Verfahren an, keine sprühgetrockneten Granulate einzusetzen, da auch sehr feinteilige Rohstoffe mit staubförmigen Anteilen problemlos erfindungsgemäß verarbeitet werden können, ohne vorher vorcompoundiert, beispielsweise sprühgetrocknet zu werden.

Der eigentliche Granulierungs-, Kompaktierungs-, Tablettierungs-, Pelletierungs- oder Extrusionsvorgang erfolgt erfindungsgemäß bei Verarbeitungstemperaturen, die zumindest im Verdichtungsschritt mindestens der Temperatur des Erweichungspunkts, wenn nicht sogar der Temperatur des Schmelzpunkts des Bindemittels entsprechen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die Verfahrenstemperatur signifikant über dem Schmelzpunkt bzw. oberhalb der Temperatur, bei der das Bindemittel als Schmelze vorliegt. Insbesondere ist es aber bevorzugt, daß die Verfahrenstemperatur im Verdichtungsschritt nicht mehr als 20 °C über der Schmelztemperatur bzw. der oberen Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt. Zwar ist es technisch durchaus möglich, auch noch höhere Temperaturen einzustellen; es hat sich aber gezeigt, daß eine Temperaturdifferenz zur Schmelztemperatur bzw. zur Erweichungstemperatur des Bindemittels von 20 °C im allgemeinen durchaus ausreichend ist und noch höhere Temperaturen keine zusätzlichen Vorteile bewirken. Deshalb ist es - insbesondere auch aus energetischen Gründen - besonders bevorzugt, zwar oberhalb, jedoch so nah wie möglich am Schmelzpunkt bzw. an der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zu arbeiten. Eine derartige Temperaturführung besitzt den weiteren Vorteil, daß auch thermisch empfindliche Rohstoffe, beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat und/oder Percarbonat, aber auch Enzyme, zunehmend ohne gravierende



Aktivsubstanzverluste verarbeitet werden können. Die Möglichkeit der genauen Temperatursteuerung des Binders insbesondere im entscheidenden Schritt der Verdichtung, also zwischen der Vermischung/Homogenisierung des Vorgemisches und der Formgebung, erlaubt eine energetisch sehr günstige und für die temperaturempfindlichen Bestandteile des Vorgemisches extrem schonende Verfahrensführung, da das Vorgemisch nur für kurze Zeit den höheren Temperaturen ausgesetzt ist. Vorzugsweise liegt die Dauer der Temperatureinwirkung zwischen 10 Sekunden und maximal 5 Minuten, insbesondere beträgt sie maximal 3 Minuten.

Die im wesentlichen wasserfreie Verfahrensführung ermöglicht nicht nur, daß Peroxybleichmittel ohne Aktivitätsverluste verarbeitet werden können, es wird hierdurch auch ermöglicht, Peroxybleichmittel und Bleichaktivatoren (genau Beschreibung siehe unten) gemeinsam zu verarbeiten, ohne gravierende Aktivitätsverluste befürchten zu müssen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren mittels einer Extrusion durchgeführt, wie sie beispielsweise in dem europäischen Patent EP-B-0 486 592 oder den internationalen Patentanmeldungen WO-A-93/02176 und WO-A-94/09111 beschrieben werden. Dabei wird ein festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten. Das homogene und feste Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, daß das Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere, die im Rahmen der nun vorliegenden Erfindung mit Ausnahme der obengenannten nichtionischen Tenside jedoch nicht in flüssiger und insbesondere nicht in wäßriger, sondern in fester Form in das Vorgemisch eingebracht werden.

Zur Erläuterung des eigentlichen Extrusionsverfahrens wird hiermit ausdrücklich auf die obengenannten Patente und Patentanmeldungen verwiesen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder



mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1:1 bis etwa 3:1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, daß in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkornanteil entstehen. Eine Trocknung, welche in den obengenannten Dokumenten des Standes der Technik als bevorzugte Ausführungsform beschrieben wird, erübrigt sich aber im Rahmen der vorliegenden Erfindung, da das Verfahren erfindungsgemäß im wesentlichen wasserfrei, also ohne die Zugabe von freiem, nicht-gebundenem Wasser erfolgt.

Alternativ können Extrusionen/Verpressungen auch in Niederdruckextrudern, in der Kahl-Presse oder im Bextruder durchgeführt werden.



- 25 -

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung nun vor, daß die Temperaturführung im Übergangsbereich der Schnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet ist, daß die Schmelztemperatur des Bindemittels bzw. die obere Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zumindest erreicht, vorzugsweise aber überschritten wird. Dabei liegt die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Extrusion vorzugsweise unterhalb von 2 Minuten und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

Die niedrigen Verweilzeiten einhergehend mit der wasserfreien Verfahrensführung ermöglichen es, daß Peroxybleichmittel gegebenenfalls sogar gemeinsam mit Bleichaktivatoren auch bei höheren Temperaturen extrudiert werden können, ohne gravierende Aktivitätsverluste zu erleiden.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weist das eingesetzte Bindemittel eine Schmelztemperatur bzw. einen Schmelzbereich bis 75 °C auf; Verfahrenstemperaturen, welche maximal 10 °C und insbesondere maximal 5 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt, haben sich dann als besonders günstig erwiesen.

Unter diesen Verfahrensbedingungen übt das Bindemittel zusätzlich zu den bisher genannten Wirkungsweisen auch noch die Funktion eines Gleitmittels aus und verhindert oder verringert zumindest das Anstehen von Anklebungen an Apparatewänden und Verdichtungswerkzeugen. Dies gilt nicht nur für die Verarbeitung im Extruder, sondern gleichermaßen auch für die Verarbeitung beispielsweise in kontinuierlich arbeitenden Mischern/Granulatoren oder Walzen.

Das verdichtete Gut weist direkt nach dem Austritt aus dem Herstellungsapparat vorzugsweise Temperaturen nicht oberhalb von 80 °C auf, wobei Temperaturen zwischen 35 und 75 °C besonders bevorzugt sind. Es hat sich herausgestellt, daß Austrittstemperaturen - vor allem im Extrusionsverfahren - von 40 bis 70 °C, beispielsweise bis 60 °C, besonders vorteilhaft sind.



Ebenso wie im Extrusionsverfahren ist es auch in den anderen Herstellungsverfahren bevorzugt, die entstandenen Primärgranulate/Kompaktate einem weit ren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen, insbesondere einer Verrundung zuzuführen, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige (perlenförmige) Körner erhalten werden können.

Es ist das Wesen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die Teilchengrößenverteilung des Vorgemisches wesentlich breiter angelegt ist als die des erfindungsgemäß hergestellten und erfindungsgemäßen Endprodukts. Dabei kann das Vorgemisch wesentlich größere Feinkornanteile, ja sogar Staubanteile, gegebenenfalls auch grobkörnigere Anteile enthalten, wobei es jedoch bevorzugt ist, daß ein Vorgemisch mit relativ breiter Teilchengrößenverteilung und relativ hohen Anteilen an Feinkorn in ein Endprodukt mit relativ enger Teilchengrößenverteilung und relativ geringen Anteilen an Feinkorn überführt wird.

Dadurch, daß das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen wasserfrei - d.h. mit Ausnahme von Wassergehalten („Verunreinigungen“) der eingesetzten festen Rohstoffe wasserfrei - durchgeführt wird, ist nicht nur die Gefahr der Vergelung der tensidischen Rohstoffe bereits im Herstellungsprozeß minimiert bis ausgeschlossen, zusätzlich wird auch ein ökologisch wertvolles Verfahren bereitgestellt, da durch den Verzicht auf einen nachfolgenden Trocknungsschritt nicht nur Energie gespart wird sondern auch Emissionen, wie sie überwiegend bei herkömmlichen Trocknungsarten auftreten, vermieden werden können.

Es hat sich herausgestellt, daß das Wiederauflöseverhalten von erfindungsgemäß hergestellten Wasch- oder Reinigungsmitteln im Gegensatz zu herkömmlich hergestellten Mitteln jetzt im wesentlichen nur noch von dem Löseverhalten der Einzelkomponenten abhängig ist; je mehr Komponenten enthalten sind, die relativ schnell löslich sind, desto schneller sind auch die fertigen Mittel löslich; je mehr relativ langsam lösliche Komponenten enthalten sind, desto langsamer lösen sich auch die Mittel. Unerwünschte Interaktionen während der Wiederauflösung wie Gelierungen etc. spielen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch bei Wasch- oder Reinigungsmitteln mit sehr hohen Dichten, beispielsweise oberhalb von 750 und 800 g/l, offensichtlich keine Rolle mehr. Die



so hergestellten Mittel, Compounds und behandelten Rohstoffe weisen damit eine verbesserte Lösegeschwindigkeit gegenüber derartigen Mitteln, Compounds und behandelten Rohstoffen auf, welche zwar dieselbe Endzusammensetzung aufweisen, aber nicht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, also nicht mittels einer Schmelze unter wasserfreien Bedingungen hergestellt wurden.

Dementsprechend ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein teilchenförmiges Wasch- oder Reinigungsmittel, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde und dessen Löseverhalten nur noch von dem Löseverhalten der eingesetzten Einzelrohstoffe und Compounds abhängig ist. Ohne sich auf diese Theorie beschränken zu wollen, geht die Anmelderin davon aus, daß dieses besondere Löseverhalten durch eine Waben-ähnliche Struktur der Teilchen bewirkt wird, wobei diese Waben mit Feststoff gefüllt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein granulares oder extrudiertes Waschmittel bereitgestellt, das zu mindestens 80 Gew.-% aus erfindungsgemäß hergestellten Compounds und/oder behandelten Rohstoffen besteht. Insbesondere besteht ein granulares oder extrudiertes Waschmittel zu mindestens 80 Gew.-% aus einem erfindungsgemäß hergestellten Basisgranulat oder Basisextrudat. Die restlichen Bestandteile können nach jedem bekannten Verfahren hergestellt und zugemischt worden sein. Dabei ist es jedoch bevorzugt, daß auch diese restlichen Bestandteile, welche Compounds und/oder behandelte Rohstoffe sein können, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden. Insbesondere wird dadurch ermöglicht, Basisgranulate und restliche Bestandteile mit angenähert gleicher Rieselfähigkeit, Schüttgewicht, Größe und Teilchengrößenverteilung herzustellen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind erfindungsgemäß hergestellte Compounds und behandelte Rohstoffe, beispielsweise Buildergranulate(-extrudate), Bleichaktivatorgranulate(-extrudate) oder Enzymgranulate(-extrudate). Insbesondere behandelte Rohstoffe zeigen eine erstaunlich hohe Lösegeschwindigkeit in Wasser, vor allem dann, wenn der Rohstoff an sich in sehr fein verteilter, gegebenenfalls gemahlener Form eingesetzt wurde.



Mit besonderer Bevorzugung werden Basisgranulate, Compounds und behandelte Rohstoffe bereitgestellt, welche Kugelform bzw. Perlenform aufweisen.

Überraschenderweise weisen die erfindungsgemäß hergestellten Verfahrensendprodukte ein sehr hohes Schüttgewicht auf. Das Schüttgewicht liegt vorzugsweise oberhalb von 700 g/l, insbesondere zwischen 750 und 1000 g/l. Selbst wenn die Extrudate mit anderen Inhaltsstoffen, welche niedrigere Schüttgewichte aufweisen, aufbereitet werden, sinkt das Schüttgewicht des Endprodukts nicht in dem Umfang, wie es normalerweise erwartet worden wäre. Es wird vermutet, daß angenähert kugelförmige Mittel und insbesondere Extrudate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, eher der Idealgestalt einer Kugel mit glatter, „verschmierter“ Oberfläche ähneln als die nach herkömmlichen und insbesondere wäßrigen Verfahren hergestellten Mittel und Extrudate. Dadurch wird eine bessere Raumausfüllung erreicht, die zu einem höheren Schüttgewicht führt, selbst wenn Komponenten zugemischt werden, die weder Kugelstruktur noch ein derart hohes Schüttgewicht aufweisen.

Die erhaltenen teilchenförmigen Verfahrensendprodukte können entweder direkt als Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt oder zuvor nach üblichen Methoden nachbehandelt und/oder aufbereitet werden. Zu den üblichen Nachbehandlungen zählen beispielsweise Abpuderungen mit feinteiligen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, wodurch das Schüttgewicht im allgemeinen weiter erhöht wird. Eine bevorzugte Nachbehandlung stellt jedoch auch die Verfahrensweise gemäß den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 24 287 und DE-A-195 47 457 dar, wobei staubförmige oder zumindest feinteilige Inhaltsstoffe (die sogenannten Feinanteile) an die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte, welche als Kern dienen, angeklebt werden und somit Mittel entstehen, welche diese sogenannten Feinanteile als Außenhülle aufweisen. Vorteilhafterweise geschieht dies wiederum durch eine Schmelzagglomeration, wobei dieselben Bindemittel wie in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können. Zur Schmelzagglomeration der Feinanteile an die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß hergestellten Basisgranulate wird ausdrücklich auf die Offenbarung in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 24 287 und DE-A-195 47 457 verwiesen.



Unter Aufbereitung wird im allgemeinen verstanden, daß die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte als Compound dienen, zu denen andere Inhaltsstoffe, gegebenenfalls auch andere Compounds zugemischt werden. Hier sei auf die Beschreibungen der zitierten Patentanmeldungen und Patentschriften, insbesondere also auf das europäische Patent EP-B-0 486 592 sowie die deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 19 139, DE-A-195 24 287 und DE-A-195 47 457 verwiesen. Neben Enzymen, Bleichaktivatoren und Schauminhibitoren werden vor allem Salze wie Silikate (kristallin oder amorph) einschließlich Metasilikat, Carbonat, Bicarbonat, Sulfat, Bisulfat, Citrat oder andere Polycarboxylate, aber auch organische Säuren wie Citronensäure (s. unten) in der Aufbereitung zugemischt. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß die Zumischkomponenten in granularer Form und mit einer Teilchengrößenverteilung eingesetzt werden, die auf die Teilchengrößenverteilung der erfindungsgemäß hergestellten Mittel und Compounds abgestimmt ist.

Es folgt nun eine detaillierte Beschreibung der möglichen Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel und der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Bestandteile.

Wichtige Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel und Inhaltsstoffe, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind Tenside, insbesondere Aniontenside, die wenigstens in Mengen von 0,5 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Mitteln bzw. erfindungsgemäß hergestellten Mitteln enthalten sein sollten. Hierzu zählen insbesondere Sulfonate und Sulfate, aber auch Seifen.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.



Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

Geeignet sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch  $\alpha$ -Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die  $\alpha$ -sulfonierten Ester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind  $\alpha$ -Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind  $C_{12}$ - $C_{16}$ -Alkylsulfate und  $C_{12}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{14}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 der



- 31 -

5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukt der Shell Oil Company unter dem Namen DAN<sup>(R)</sup> erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside bzw. die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen



- 32 -

oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylbernsteinsäuresalze eingesetzt werden.

Die anionischen Tenside (und Seifen) können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Die anionischen Tenside sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bzw. werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthalten bzw. eingesetzt.

Neben den anionischen Tensiden und den kationischen, zwitterionischen und amphoteren Tensiden, sind vor allem nichtionische Tenside bevorzugt.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit 7 EO, C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können – wie oben beschrieben – auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohol mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.



Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch die bereits oben ausführlich beschriebenen Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$  und die Polyhydroxyfettsäureamide der Formeln (I) und (II).

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Als Niotenside sind  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO bevorzugt, während als Bindemittel – wie oben beschrieben – vor allem höher ethoxylierte Fettsäuremethylester vorteilhaft sind. Insbesondere  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettsäuremethylester mit 10 bis 12 EO können sowohl als Tenside als auch als Bindemittel eingesetzt werden.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten „Spacer“ voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu



reduzi ren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dim re, sondern auch trim re Tenside verstanden.

Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 03 061. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen.

Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 und WO95-A-/19955 beschrieben werden.

Außer den Tensiden gehören vor allem die anorganischen und organischen Buildersubstanzen zu den wichtigsten Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP<sup>®</sup> (Handelsprodukt der Firma Crosfield) eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-

Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.



Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Phosphate und Zeolith sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.



Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Ihr Gehalt im allgemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Tripolyphosphate schon in geringen Mengen bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für den Zeolith sind Schichtsilikate natürlichen und synthetischen Ursprungs. Derartige Schichtsilikate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE-B-23 34 899, EP-A-0 026 529 und DE-A-35 26 405 bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite.

Geeignete Schichtsilikate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind beispielsweise Montmorillonit, Hectorit oder Saponit. Zusätzlich können in das Kristallgitter der Schichtsilikate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilikate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkali-Ionen, insbesondere  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{++}$  enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilikate sind beispielsweise aus US-A-3,966,629, EP-A-0 026 529 und EP-A-0 028 432 bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilikate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

---

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citro-



nensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen. Vorzugsweise werden diese Säuren, wenn sie im erfindungsgemäßen Vorgemisch eingesetzt und nicht nachträglich zugemischt werden, wasserfrei eingesetzt.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO-A-92/18542, WO-A-93/08251, WO-A-94/28030, WO-A-95/07303, WO-A-95/12619 und WO-A-95/20608 bekannt. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.



Wichtige Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4 524 009, US 4 639 325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 150 930 und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silikathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/20029 beschrieben.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000.

Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten liegt im üblichen Rahmen und beträgt vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%.

---

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.



Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird. Ebenfalls geeignet sind auch oxidierte Oligosaccharide gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemisch n und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen



Cellulose, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate wie die oben erwähnten löseverzögerten Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt - falls es nicht als Buildersubstanz eingesetzt werden soll, im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%, ansonsten darüber.

Nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/01222 können Alkalicarbonate auch durch schwefelfreie, 2 bis 11 Kohlenstoffatome und gegebenenfalls eine weitere Carboxyl- und/oder Aminogruppe aufweisende Aminosäuren und/oder durch deren Salze ersetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist es dabei möglich, daß ein teilweiser bis vollständiger Austausch der Alkalicarbonate durch Glycin bzw. Glycinat erfolgt.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze wie Sulfate und Chloride in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze.

Zur Herabsetzung des pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln können auch saure Salze oder leicht alkalische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt sind hierbei als Säuerungskomponente Bisulfate und/oder Bicarbonat oder die benannten organischen Polycarbonsäuren, die gleichzeitig auch als Buildersubstanzen eingesetzt



werden können. Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von Citronensäure, welche entweder nachträglich zugemischt (übliche Verfahrensweise) oder – in wasserfreier Form – im festen Vorgemisch eingesetzt wird.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE-A-196 16 693 und DE-A-196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/27970, WO-A-94/28102, WO-A-94/28103, WO-A-95/00626, WO-A-95/14759



- 42 -

und WO-A-95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonem, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Diethylentriaminpentamethylenphosphonat oder Ethylendiamintetramethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Auch Oxidoreduktasen sind geeignet.

Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymati-



- 43 -

sche Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere  $\alpha$ -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und  $\beta$ -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Zusätzlich zu Phosphonaten können die Mittel noch weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), der Metaborsäure ( $\text{HBO}_2$ ) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ).

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, die von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern.



- 44 -

Hierzu sind wasserlösliche Kolloide organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatin, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, ein Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.



B ispiele

Die Mittel M1 und M2 wurden nach folgendem Verfahren hergestellt:

In einem Chargenmischer (20 Liter), der mit einem Messerkopf-Zerkleinerer (Zerhacker) ausgerüstet war, wurde ein festes Vorgemisch aus den festen Bestandteilen, einschließlich des Bindemittels, das in diesem Fall in fester Form zugegeben wurde, hergestellt. (In einer alternativen Ausführungsform erfolgte das Eindüsen des Bindemittels in das Vorgemisch in Form einer versprühbaren Schmelze; dies führte jedoch nicht zu Endprodukten mit signifikant verschiedenen Eigenschaften. Die Schmelze erstarrte nach dem Aufbringen auf das Feststoffgemisch innerhalb kurzer Zeit. Die übliche Verweilzeit im Mischer reichte hierzu aus.) Danach wurde die Mischung noch 2 Minuten homogenisiert und im Anschluß daran einem 2-Schnecken-Extruder zugeführt, dessen Granulierkopf auf Temperaturen zwischen 50 und 65 °C, vorzugsweise auf 62 °C, vorgewärmt war. Die Zugabe der gegebenenfalls vorhandenen bei Temperaturen unterhalb 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssigen nichtionischen Tenside erfolgte in den Pulverstrom durch das Versprühen durch Düsen. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wurde das Vorgemisch plastifiziert und anschließend bei einem Druck zwischen 50 und 100 bar, vorzugsweise um 78 bar, durch die Extruderkopf-Lochdüsenplatte zu feinen Strängen mit einem Durchmesser von 1,4 mm extrudiert, welche nach dem Düsenaustritt mittels eines Abschlagmessers zu angenähert kugelförmigen Granulaten zerkleinert wurden (Länge/Durchmesser-Verhältnis etwa 1, Heißabschlag). Das anfallende warme Granulat wurde eine Minute in einem marktgängigen Rondiergerät vom Typ Marumerizer® verrundet und gegebenenfalls mit einem feinteiligen Pulver überzogen.

Das Schüttgewicht der hergestellten Extrudate lag bei  $800 \pm 50$  g/l.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Mittels M1 wurde ein homogenes Vorgemisch aus 61 Gew.-% des Sprühgetrockneten Granulats 1 (Zusammensetzung siehe unten), 6 Gew.-% C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfat (Zusammensetzung 92,00 Gew.-% Aktivsubstanz, 3,70 Gew.-% Natriumsulfat, 2,80 Gew.-% sonstige Salze aus Rohstoffen und unsulfatierte Anteile sowie 1,50 Gew.-% Wasser), 3 Gew.-% copolymerem Natriumsalz der Acrylsäure und der Maleinsäure (Pulverform), 20 Gew.-% Natriumperboratmonohydrat und 6 Gew.-% Po-



- 46 -

lyethylenglykol als Binder mit einer relativen Molmasse von 4000 hergestellt. In den Pulverstrom wurden 4 Gew.-% C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol mit durchschnittlich 7 EO eingesprüht. Das Vorgemisch wurde anschließend extrudiert. Das Extrudat wies bei der angegebenen Siebanalyse ein Schüttgewicht von 758 g/l auf und erzielte im unten beschriebenen Löslichkeitstest (L-Test) einen Wert von 8%.

Siebanalyse M1: auf Sieb	1,60 mm	6 Gew.-%
	1,25 mm	76 Gew.-%
	1,00 mm	8 Gew.-%
	0,80 mm	4 Gew.-%
durch Sieb 0,80 mm		6 Gew.-%

Zur Bestimmung des Rückstandsverhaltens bzw. des Löslichkeitsverhaltens (L-Test) wurden in einem 2 l-Becherglas 8 g des zu testenden Mittels unter Rühren (800 U/min mit Laborrührer/Propeller-Rührkopf 1,5 cm vom Becherglasboden entfernt zentriert) eingestreut und 1,5 Minuten bei 30 °C gerührt. Der Versuch wurde mit Wasser einer Härte von 16 °d durchgeführt. Anschließend wurde die Waschlauge durch ein Sieb (80 µm) abgessen. Das Becherglas wurde mit sehr wenig kaltem Wasser über dem Sieb ausgespült. Es erfolgte eine 2fach-Bestimmung. Die Siebe wurden im Trockenschrank bei 40 °C ± 2 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Waschmittelrückstand ausgewogen. Der Rückstand wird als Mittelwert aus den beiden Einzelbestimmungen in Prozent angegeben. Bei Abweichungen der Einzelergebnisse um mehr als 20 % voneinander werden üblicherweise weitere Versuche durchgeführt; dies war bei den vorliegenden Untersuchungen aber nicht erforderlich.

Die Neigung zur Gelierung beim Auflösen in der wässrigen Flotte wurde in einem Handtuchtest und einem Schüsseltest untersucht: Hierzu wurden in einer Waschschiessel aus dunklem Kunststoff (beispielsweise dunkelrot) in 5 l Leitungswasser (16 °d, 30 °C) 25 g von M1 eingestreut. Nach 15 Sekunden wurde das Mittel mit der Hand in der Schüssel verteilt. Nach weiteren 15 Sekunden wurde 1 blaues Frottiertuch in die Waschflotte gegeben und wie in einer typischen Handwäsche bewegt. Nach 30 Sekunden wurde mit dem Handtuch die Wand der Schüssel abgewischt. Schließlich wurde das Handtuch nach weiteren 30 Sekunden ausgewrungen und visuell benotet. Dabei bedeuten:



- 47 -

- Note 1: einwandfrei, keine erkennbaren Rückstände  
Note 2: tolerierbare, vereinzelte, noch nicht störende Rückstände  
Note 3: erkennbare, bei kritischer Beurteilung bereits störende Rückstände  
ab Note 4: deutlich erkennbare und störende Rückstände in steigender Anzahl und Menge

Die Waschlauge wurde abdekantiert und der Rückstand nach Behandlung mit 5 bis 10 ml Wasser ebenfalls visuell benotet. Dabei bedeuten:

- Note 1: einwandfrei, keine erkennbaren Rückstände  
Note 2: tolerierbare, vereinzelte, noch nicht störende Rückstände, sehr fein verteilt, bei Zugabe von Wasser nicht gelierend  
Note 3: erkennbare, bei kritischer Beurteilung bereits störende Rückstände,  
ab Note 4: deutlich erkennbare und störende Rückstände in steigender Anzahl und Menge, Agglomerat- bis Klumpenbildung, bei Zugabe von Wasser gelierend

M1 erzielte sowohl im Handtuchtest als auch im Schüsseltest Noten von 1-2.

Zum Vergleich wurde ein Mittel V1 hergestellt, das dieselben Inhaltsstoffe im Endprodukt enthielt, bei dem aber das Copolymere nicht in Pulverform, sondern als etwa 30 Gew.-%ige wäßrige Lösung in das Verfahren eingebracht worden war. Das überschüssige Wasser wurde anschließend in einer Wirbelschicht weggetrocknet. Das Schüttgewicht des Extrudats lag bei 770 g/l, der L-Test ergab einen Wert von 28%. Im Handtuchtest erhielt V1 die Note 3-4, im Schüsseltest sogar die Note 4.

Das Waschmittel M2 erwies sich als besonders günstig zum Waschen von farbigen Textilien. Zu seiner Herstellung wurden 65,71 Gew.-% des Sprühgetrockneten Granulats 2 (Zusammensetzung siehe unten) mit 11,83 Gew.-% eines in der Wirbelschicht hergestellten Alkylsulfat-Compounds (Zusammensetzung: 75 Gew.-% C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfat, 17 Gew.-% Natriumsulfat, 3 Gew.-% Natriumcarbonat, 1 Gew.-% Wasser, Rest Salze aus Lösungen), 2,96 Gew.-% copolymerem Natriumsalz der Acrylsäure und der Maleinsäure (Pulverform), 6,99 Gew.-% Trinatriumcitrat-dihydrat, 3,59 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 4000 und 8,92 Gew.-% C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-F ttalkohol mit



- 48 -

durchschnittlich 7 EO wie oben beschrieben zu einem Vorgemisch vermischt und extrudiert.

Das Extrudat wies bei der angegebenen Siebanalyse ein Schüttgewicht von 811 g/l auf und erzielte im oben beschriebenen Löslichkeitstest (L-Test) einen Wert von 2%. Der Schüsseltest ergab eine Note von 1-2.

Siebanalyse M1: auf Sieb	1,60 mm	2 Gew.-%
	1,25 mm	90 Gew.-%
	1,00 mm	7 Gew.-%
	0,80 mm	0 Gew.-%
durch Sieb 0,80 mm		1 Gew.-%

Zum Vergleich wurde wieder ein Mittel V2 hergestellt, das dieselben Inhaltsstoffe im Endprodukt enthielt, bei dem aber das Copolymere nicht in Pulverform, sondern als etwa 30 Gew.-%ige wäßrige Lösung in das Verfahren eingebracht worden war. Das überschüssige Wasser wurde anschließend in einer Wirbelschicht weggetrocknet. Das Schüttgewicht des Extrudats lag deutlich unterhalb von 800 g/l, der L-Test ergab einen Wert von oberhalb 20 %. Wurde das Alkylsulfat-Compound nicht koextrudiert, sondern gemäß der Lehre der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 19 139 nachträglich zugemischt, so lag das Schüttgewicht des Extrudats bei 780 g/l, der L-Test ergab einen Wert von 7% und der Schüsseltest eine Note von 1-2.

Nach dem Aufbereiten von 90 Gew.-Teilen des Extrudats M2 mit 3 Gew.-Teilen Enzymgranulat, 4 Gew.-Teilen eines Schauminhibitor-Granulats, 2,5 Gew.-Teilen eines Polymeren (Repelotex®, Handelsprodukt der Firma Rhône-Poulenc) sowie 0,5 Gew.-Teilen Kieselsäure (zur nachträglichen Oberflächenbehandlung) wurde ein Mittel A2 erhalten, welches ein Schüttgewicht von 820 g/l (Schüttgewichtserhöhung!) mit einem L-Testwert von 7 % bei gleichgebliebener Schüsseltestnote aufwies.



- 49 -

Wurden hingegen 90 Gew.-Teile des Vergleichsextrudats mit zugemischtem Alkylsulfat-Compound entsprechend aufbereitet, so stieg der L-Test auf 12 % an, während das Schüttgewicht auf 735 g/l sank.

Erfindungsgemäße Mittel wurden auch hergestellt durch Einbringen von 3 bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid über ein sprühgetrocknetes Compound, welches anschließend mit dem nichtionischen Tensid aufbereitet worden war.

Erfindungsgemäße Mittel wurden beispielsweise auch hergestellt durch Einsatz eines Bindemittelgemisches aus Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 4000 und einem Cetylstearylalkohol mit durchschnittlich 20 EO in einem Gewichtsverhältnis von 1:2 bis 5:1.

Erfindungsgemäße Produkte wurden auch hergestellt, indem als Alkylbenzolsulfonat ein Natrium-C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonat-Pulver aus 85 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat, 4,5 Gew.-% Natriumcarbonat, 3,5 Gew.-% Natriumsulfat, 2 Gew.-% Natriumchlorid und 4 Gew.-% Wasser und unsulfatierte Anteile im Vorgemisch eingesetzt wurde. Die Extrudate wiesen in Abhängigkeit von ihrer sonstigen Rezeptur Werte im beschriebenen L-Test von weniger als 15 % bzw. von weniger als 10 % auf. Wurde in den Vergleichsbeispielen anstelle des Alkylbenzolsulfonat-Pulvers eine konzentrierte wäßrige Alkylbenzolsulfonat-Paste eingesetzt und das Wasser anschließend weggetrocknet, so wiesen alle Produkte im L-Test einen Wert oberhalb 20 % auf.

#### Zusammensetzungen der sprühgetrockneten Granulate:

Sprühgetrocknetes Granulat 1:	26,30 Gew.-% C <sub>9</sub> -C <sub>13</sub> -Alkylbenzolsulfonat
	1,10 Gew.-% Talgfettalkohol mit durchschnittlich 5 EO
	1,40 Gew.-% C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Natriumfettsäureseife
	9,40 Gew.-% Natriumcarbonat
	4,00 Gew.-% Copolymeres Natriumsalz der Acryl- säure und Maleinsäure



- 50 -

39,50 Gew.-% Zeolith A, bezogen auf wasserfreie  
Aktivsubstanz)

2,80 Gew.-% amorphes Natriumdisilikat

13,60 Gew.-% Wasser

Rest            Salze aus Lösungen

Sprühgetrocknetes Granulat 2:

12,07 Gew.-% C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonat

3,00 Gew.-% C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Natriumfettsäureseife

0,03 Gew.-% Natriumhydroxid

4,15 Gew.-% Natriumcarbonat

0,80 Gew.-% Phosphonat

0,80 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon

57,75 Gew.-% Zeolith A, bezogen auf wasserfreie  
Aktivsubstanz

4,15 Gew.-% Copolymeres Natriumsalz der Acryl-  
säure und der Maleinsäure

16,65 Gew.-% Wasser

Rest            Salze aus Lösungen

Weitere erfindungsgemäße Mittel M3 bis M10 wiesen folgende Zusammensetzungen auf  
und wurde wie vorhergehend beschrieben hergestellt:

---



**Tabelle 1**

<b>Zusammensetzung</b>	<b>M3</b>	<b>M4</b>	<b>M5</b>	<b>M6</b>
Sprühgetrocknetes Granulat 1	57	60	64	55
Natriumperboratmonohydrat	20	23	-	25
Polyethylenglykol (4000)	5	-	-	-
Polyethylenglykol (2000), einseitig methyldengruppenverschlossen	-	-	-	7
Fettsäuremethylester C <sub>16/18</sub> + 12 EO	-	-	6	-
C <sub>12/18</sub> -Fettalkohol + 7 EO	6	6	7	7
C <sub>12/18</sub> -Fettalkylsulfat (92 Gew.-% Aktivsubstanz, 3,70 Gew.-% Natriumsulfat, 2,80 Gew.-% sonstige Salze aus Rohstoffen und unsulfurierte Anteile, 1,50 Gew.-% Wasser)	7	5	8	6
Fettalkohol-C <sub>12/14</sub> -polyglycosid (78 Gew.-% Aktivsubstanz, 18 Gew.-% Wasserglas Modul 2,4, 5 Gew.-% Wasser)	5	-	-	-
C <sub>16/18</sub> -Fettsäureethoxylat + 80 EO	-	6	-	-
Trinatriumcitratdihydrat	-	-	15	-



**Tab II 2**

<b>Zusammensetzung</b>	<b>M7</b>	<b>M8</b>	<b>M9</b>	<b>M10</b>
Sprühgetrocknetes Granulat 1	72	51	54,5	52
Natriumperboratmonohydrat	-	20	20	20
Polyethylenglykol (4000)	6	-	5	-
Polyethylenglykol (2000), einseitig methylenendgruppenverschlossen	-	6	-	7
C <sub>12/18</sub> -Fettalkohol + 7 EO	7	8	7	-
C <sub>12/14</sub> -Fettalkohol + 5 EO	-	-	-	7
C <sub>12/18</sub> -Fettalkylsulfat (92 Gew.-% Aktivsubstanz, 3,70 Gew.-% Natriumsulfat, 2,80 Gew.-% sonstige Salze aus Rohstoffen und unsulfatierte Anteile, 1,50 Gew.-% Wasser)	-	15	5	10
Fettalkohol-C <sub>12/14</sub> -polyglycosid (78 Gew.-% Aktivsubstanz, 18 Gew.-% Wasserglas Modul 2,4, 5 Gew.-% Wasser)	-	-	-	4
Trinatriumcitratdihydrat	15	-	-	-
Tetraacethylethylendiamin (95 Gew.-% TAED, 2 Gew.-% Carboxymethylcellulose, 2,75 Gew.-% Salze, 0,25 Gew.-% Wasser)	-	-	8,5	-



- 53 -

Ergebnisse des Schüsseltests für M3 bis M10:

M3	1-2
M4	1-2
M5	1
M6	1-2
M7	1
M8	1
M9	1-2
M10	1-2



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln bzw. Compounds oder behandelten Rohstoffen hierfür mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l durch Zusammenfügen von Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffen unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst ein festes Vorgemisch hergestellt wird, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45 °C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthält, und unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45 °C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird, mit den Maßgaben, daß
  - das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und
  - im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds- bzw. -rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgemisch insgesamt einen Wassergehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% aufweist, wobei dieses Wasser nicht in freier Form vorliegt und vorzugsweise der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder Silikaten gebundenem Wasser nicht mehr als 10 Gew.-% und insbesondere weniger als 7 Gew.-% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgemisch zusätzlich zu den festen Bestandteilen bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unterhalb



von 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside, insbesondere die üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten alkoxylierten Alkohole, wie Fettalkohole oder Oxoalkohole mit einer C-Kettenlänge zwischen 8 und 20 und insbesondere durchschnittlich 3 bis 7 Ethylenoxideinheiten pro Mol Alkohol aufweist, wobei die Zugabe der flüssigen nichtionischen Tenside und des desintegrierend wirkenden Bindemittels in das Vorgemisch vorzugsweise getrennt erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzpunkt der im Vorgemisch eingesetzten Einzelrohstoffe bzw. der Erweichungspunkt der im Vorgemisch eingesetzten Compounds oberhalb von 45 °C und vorzugsweise bei mindestens 50 °C liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im Vorgemisch Compounds und Rohstoffe eingesetzt werden, die zu 80 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 85 Gew.-% und mit besonderer Bevorzugung zu mindestens 90 Gew.-% einen wesentlich höheren Erweichungspunkt bzw. Schmelzpunkt aufweisen als die Temperaturen, die unter den Verfahrensbedingungen erreicht werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß im Verdichtungsschritt in einem Temperaturbereich wenige Grade, beispielsweise 2 bis 20 °C, oberhalb des Schmelzpunkts bzw. oberhalb des Erweichungspunkts gearbeitet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Bindemittel eingesetzt werden, welche sich in einer Konzentration von 8 g Bindemittel auf 1 l Wasser bei 30 °C innerhalb von 90 Sekunden nahezu vollständig lösen.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Bindemittel eingesetzt werden, welche bereits bei Temperaturen bis maximal 130°C, vorzugsweise bis maximal 100 °C und insbesondere bis 90 °C vollständig als



Schmelze vorliegen.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe zur Herstellung des festen und rieselfähigen Vorgemisches zunächst bei Raumtemperatur bis leicht erhöhten Temperaturen, die vorzugsweise unterhalb der Schmelztemperatur bzw. des Schmelzbereichs des Bindemittels liegen und insbesondere bei Temperaturen bis 35 °C, in einer üblichen Misch- und/oder Granuliertvorrichtung vorgelegt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel als letzte Komponente in das Vorgemisch gegeben werden, wobei ihre Zumischung unter derartigen Bedingungen durchgeführt wird, daß eine möglichst gleichmäßige, homogene Verteilung des Bindemittels - als erstarrte Schmelze oder als Pulver - in dem Feststoffgemisch erreicht wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Einarbeitung des Bindemittels bei Temperaturen erfolgt, bei denen das Bindemittel in Form einer Schmelze vorliegt, wobei bevorzugte Temperaturen der Schmelze bei 60 bis 150 °C, insbesondere im Temperaturbereich von 80 bis 120 °C liegen.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischvorgang solange fortgesetzt wird, bis die Schmelze erstarrt ist und das Vorgemisch in fester, rieselfähiger Form vorliegt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein Vorgemisch eingesetzt wird, dessen Gehalt an Bindemittel bzw. Bindemitteln mindestens 2 Gew.-%, aber weniger als 15 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% und unter besonderer Bevorzugung 3 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, beträgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verfahrenstemperatur im eigentlichen Granulierungs-, Kompaktierungs-, Tablettierungs-, Pelletierungs- oder Extrusionsvorgang über dem Schmelzpunkt bzw.



oberhalb der Temperatur, bei der das Bindemittel (oder die Bindemittel) als Schmelze vorliegt, eingestellt wird, wobei die Verfahrenstemperatur vorzugsweise aber nicht mehr als 20 °C über der Schmelztemperatur bzw. des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel eine Schmelztemperatur bzw. einen Schmelzbereich bis maximal 150 °C, vorzugsweise bis maximal 100 °C und insbesondere bis 75 °C aufweist und die Verfahrenstemperatur 10 °C und insbesondere maximal 5 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer der Temperatureinwirkung zwischen der Vermischung/Homogenisierung des Vorgemisches und der Formgebung, also im Verdichtungsbereich zwischen 10 Sekunden und maximal 5 Minuten liegt und insbesondere maximal 3 Minuten beträgt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung durch Extrusion erfolgt, wobei das Vorgemisch unter Druck verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich mittels eines rotierenden Abschlagmessers, vorzugsweise zu etwa kugelförmigen (perlenförmigen) bis zylindrischen Granulatkörnern, verkleinert wird und die Temperaturführung im Übergangsbereich der Extruderschnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet ist, daß die Schmelztemperatur des Bindemittels bzw. die obere Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zumindest erreicht, vorzugsweise aber überschritten wird
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Extrusion maximal 2 Minuten beträgt und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute liegt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das verdichtete Gut direkt nach dem Austritt aus dem Herstellungsapparat Temperaturen



nicht oberhalb von 80 °C, vorzugsweise zwischen 35 und 75 °C und insbesondere zwischen 40 bis 70 °C, beispielsweise bis 60 °C, aufweist.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß ein Vorgemisch mit relativ breiter Teilchengrößenverteilung und relativ hohen Anteilen an Feinkorn in ein Endprodukt mit relativ enger Teilchengrößenverteilung und relativ geringen Anteilen an Feinkorn überführt wird.
21. Teilchenförmiges Wasch- oder Reinigungsmittel, Compound oder behandelter Rohstoff hierfür mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 20, wobei aus Compounds und/oder Rohstoffen hierfür zunächst ein festes Vorgemisch hergestellt wird, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45 °C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthält, und unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45 °C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird, mit den Maßgaben, daß das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei die Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds bzw. -rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt, dadurch gekennzeichnet, daß das Löseverhalten des teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittels von dem Löseverhalten der eingesetzten Einzelrohstoffe und Compounds abhängig ist.
22. Mittel nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Waben-ähnliche Struktur aufweist, wobei die Waben mit Feststoff gefüllt sind.



23. Granuliertes oder extrudiertes Waschmittel nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß es zu mindestens 80 Gew.-% aus erfindungsgemäß hergestellten Compounds und/oder behandelten Rohstoffen besteht und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus einem erfindungsgemäß hergestellten Basisgranulat oder Basisextrudat besteht, wobei es besonders vorteilhaft ist, wenn die restlichen Bestandteile ebenfalls Compounds oder behandelte Rohstoffe sind, welche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 hergestellt wurden.
24. Mittel gemäß einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß es als Außenhülle staubförmige oder zumindest feinteilige Inhaltsstoffe (die sogenannten Feinanteile) aufweist, welche durch Schmelzagglomeration angeklebt wurden.
25. Waschmittelformkörper, insbesondere Tablette, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 20, wobei aus Compounds und/oder Rohstoffen hierfür zunächst ein festes Vorgemisch hergestellt wird, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45 °C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthält, und unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45 °C in ein Korn überführt sowie anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird, mit den Maßgaben, daß das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei die Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds bzw. -rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper in oder mehrere Sprengmittel enthält.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04975

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D17/06 C11D11/00 C11D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 92 02608 A (HENKEL KGAA) 20 February 1992 see page 6, line 12 - page 7, line 11; claims	1-3, 5, 6, 8, 17
A	DE 41 24 701 A (HENKEL KGAA) 28 January 1993 cited in the application see claims; example 1	1, 3, 5, 17, 21
A	DE 43 19 666 A (HENKEL KGAA) 15 December 1994 see column 4, line 48 - column 5, line 3; claims; examples	1-4, 8-10, 13, 17, 21, 23
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 February 1998

Date of mailing of the international search report

18/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04975

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 716 144 A (UNILEVER ) 12 June 1996 see page 3, line 10 - page 4, line 20; claims ---	1,21,25
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9648 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 96-483911 XP002054542 ANONYMOUS: "Granular washing and cleaning agents with increased rate of dissolution - obtd. by incorporating hydrophilic substance to form hydrophilic channels in granules" see abstract & RESEARCH DISCLOSURE, vol. 390, no. 007, 10 October 1996, EMSWORTH, GB, -----	1,21,22



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/04975

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9202608 A	20-02-92	DE 4024759 A EP 0541603 A JP 5509119 T US 5334324 A	06-02-92 19-05-93 16-12-93 02-08-94
DE 4124701 A	28-01-93	AT 150084 T DE 59208196 D WO 9302176 A EP 0595946 A ES 2098520 T JP 6509369 T	15-03-97 17-04-97 04-02-93 11-05-94 01-05-97 20-10-94
DE 4319666 A	15-12-94	WO 9429429 A EP 0703975 A	22-12-94 03-04-96
EP 0716144 A	12-06-96	NONE	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04975

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C11D17/06 C11D11/00 C11D17/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 92 02608 A (HENKEL KGAA) 20. Februar 1992 siehe Seite 6, Zeile 12 - Seite 7, Zeile 11; Ansprüche	1-3, 5, 6, 8, 17
A	DE 41 24 701 A (HENKEL KGAA) 28. Januar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiel 1	1, 3, 5, 17, 21
A	DE 43 19 666 A (HENKEL KGAA) 15. Dezember 1994 siehe Spalte 4, Zeile 48 - Spalte 5, Zeile 3; Ansprüche; Beispiele	1-4, 8-10, 13, 17, 21, 23
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsmäßiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsmäßiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Februar 1998

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

18/02/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Grittern, A



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04975

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie:	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 716 144 A (UNILEVER ) 12.Juni 1996 siehe Seite 3. Zeile 10 - Seite 4, Zeile 20; Ansprüche ---	1,21,25
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9648 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 96-483911 XP002054542 ANONYMOUS: "Granular washing and cleaning agents with increased rate of dissolution - obtd. by incorporating hydrophilic substance to form hydrophilic channels in granules" siehe Zusammenfassung & RESEARCH DISCLOSURE, Bd. 390, Nr. 007, 10.Oktober 1996, EMSWORTH, GB. -----	1,21,22



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 97/04975

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9202608 A	20-02-92	DE 4024759 A	06-02-92
		EP 0541603 A	19-05-93
		JP 5509119 T	16-12-93
		US 5334324 A	02-08-94
DE 4124701 A	28-01-93	AT 150084 T	15-03-97
		DE 59208196 D	17-04-97
		WO 9302176 A	04-02-93
		EP 0595946 A	11-05-94
		ES 2098520 T	01-05-97
		JP 6509369 T	20-10-94
DE 4319666 A	15-12-94	WO 9429429 A	22-12-94
		EP 0703975 A	03-04-96
EP 0716144 A	12-06-96	KEINE	



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---